



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO
EFEITOS DE DILUIÇÃO QUÍMICA NOS COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er)

Por

EDIELMA COSTA MENDONÇA

Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”
São Cristóvão - Sergipe – Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO
EFEITOS DE DILUIÇÃO QUÍMICA NOS COMPOSTOS
INTERMETÁLICOS $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er)

EDIELMA COSTA MENDONÇA

Orientador: Prof. Dr. José Gerivaldo dos
Santos Duque

Universidade Federal de Sergipe
2019

Dedicatória

Dedico aos meus familiares.

Agradecimentos

A Deus por tudo.

Ao professor Dr. Gerivaldo Duque pela orientação e empenho para o desenvolvimento deste trabalho de doutorado. Ao professor Dr. Cristiano Teles que acompanhou toda minha trajetória e pela ajuda nas análises de difração de raios X.

Aos meus familiares pelo apoio e toda ajuda a mim dedicados em todos os momentos, em especial ao meu pai Elton e a minha mãe Maria, aos meus irmãos Mikaelle, João Pedro e Eduardo e ao meu lindo sobrinho Miguel. Amo todos vocês.

Ao meu namorado Yvens pela paciência, amor e ajuda nos momentos bons e ruins durante toda esta jornada. Amo-te!

As minhas amigas de longas datas Larissinha, Ivani, Jacque, Ylla e Aninha pelos momentos de descontração e muitas risadas.

À Gracyelle pelos conselhos e todo suporte nos momentos mais difíceis.

Aos colegas do grupo de pesquisa GPmat, Cristiane, Jonathas, Erilaine, Ana Carla, Samuel, Flávio, Ramoni, Renata, Leandro e Renisson pelos momentos bons que compartilhamos no laboratório. Ao colega prof. Dr. Leonardo pela presteza de ceder os dados das amostras puras e toda a ajuda oferecida.

Ao professor Dr. Pascoal Pagliuso do Instituto de Física “*Gleb Wataghin*” da Unicamp por toda ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao prof. Dr. Camilo Bruno pela colaboração na obtenção das amostras e também na realização das medidas magnéticas e de calor específico.

Ao professor Dr. Daniel Garcia pela ajuda com os ajustes e por ter cedido o programa para realizá-los.

Ao Jean Carlo Souza pelas medidas magnéticas e de calor específico.

Aos professores Dr. Marcos Ávila e a Dra. Raquel Ribeiro ambos da UFABC pela disponibilidade de ceder o equipamento SQUID para que eu realizasse as medidas magnéticas de parte das amostras estudadas neste trabalho.

À Karoline Moura pela amizade e apoio no período que fui à Unicamp e as meninas da república que fiquei hospedada em especial a Débora pela hospitalidade.

Aos professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Física da UFS que colaboraram de forma direta e indiretamente para minha formação acadêmica.

A todos os professores que tive a oportunidade de estudar durante toda minha vida e que foram essenciais para minha educação, em especial a professora de matemática Clésia que foi minha incentivadora e por ter acreditado em mim.

Ao Instituto de Física “*Gleb Wataghin*” da Unicamp pelas medidas magnéticas e de calor específico.

À Universidade Federal do ABC.

À Universidade Federal de Sergipe – UFS.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

Neste trabalho, as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos intermetálicos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er) dopadas com ítrio no sítio dos íons terra rara foram crescidos utilizando o método de fluxo metálico de Ga foram estudadas. Medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas para todas as amostras estudadas. Os dados estruturais foram analisados por meio do método Rietveld que indicaram a formação de fase desejada para todas as amostras com estrutura cristalina trigonal e grupo espacial $R\bar{3}2$. Além disso, a estrutura cristalina não foi afetada pela substituição de ítrio que produz um decréscimo monotônico dos parâmetros de rede. As medidas de susceptibilidade magnética mostraram que todos os compostos estudados apresentam um comportamento antiferromagnético com um sistemático decréscimo das temperaturas de Néel em função da dopagem com ítrio extrapolando a zero nas concentrações críticas de $x_c \approx 0.85, 0.66, 0.81$ e 0.94 para os compostos dos íons terra rara Gd, Tb, Dy e Ho , respectivamente. As temperaturas de transição magnética também foram confirmadas nas medidas de calor específico. Os compostos de Dy apresentam um comportamento magnético complexo para $T < T_N$. Um estudo mais detalhado foi realizado para $DyNi_3Ga_9$ que revelou a forte dependência com o campo magnéticos do comportamento observado nas medidas magnéticas e de calor específico. Medidas de Ressonância de *Spin* Eletrônico (RSE) foram feitas para os compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0,90$) no intervalo de temperatura $15 \leq T \leq 300$ K que mostrou uma forma de linha Dysoniana única dos íons de Gd^{3+} com valores de g quase independentes da temperatura. A largura da linha segue um comportamento do tipo Korringa como função da temperatura para todas as amostras. As taxas Korringa ($b = \Delta H/\Delta T$) são dependentes da concentração de ítrio indicando um regime “*bottleneck*”. Para a amostra mais diluída de gadolínio ($x = 0.90$), na qual acredita-se que os efeitos “*bottleneck*” são minimizados, nós calculamos os parâmetros de troca efetivas dependentes de q entre os momentos localizados dos íons de Gd^{3+} e os elétrons de condução (representados por $c-e$) obtendo $\langle J_{f-ce}^2(q) \rangle^{1/2} = 18(2) \text{ meV}$ e $J_{f-ce}(q = 0) = 90(10) \text{ meV}$. Os compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) para $x = 0.15$ e 0.30 apresentam fortes efeitos anisotrópicos evidenciados nas curvas de susceptibilidade pela razão $\chi_{fácil}/\chi_{difícil}$ indicando os efeitos de campo elétrico cristalino CEF. A evolução dos CEF para cada TR foi estudada usando um modelo de campo médio que inclui a interação anisotrópica de troca Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) e um Hamiltoniano CEF trigonal. Nossos resultados mostraram que os

efeitos da diluição magnética são importantes tanto para o enfraquecimento das interações de troca RKKY bem como para o CEF destes compostos.

Abstract

In this work, the structural and magnetic properties of $RENi_3Ga_9$ ($RE = Gd, Tb, Dy, Ho$ and Er) intermetallic compounds doped with yttrium grown using the Ga metal flux method are studied. X-ray diffraction (XRD) measurements are performed for all the samples. The analysis of structural data through Rietveld method indicate that a single phase with trigonal crystalline structure and spatial group $R32$ is formed for all the samples. Besides, despite the crystal structure is unaffected by yttrium substitution a monotonic decreases of lattice parameter is observed. The magnetic susceptibility measurements show, for all compounds, an antiferromagnetic behavior with a systematic decrease of the Neel temperature as a function of the doping extrapolating to zero at $x \approx 0.85, 0.66, 0.81$ and 0.94 for the compounds of Gd, Tb, Dy and Ho , respectively. This behavior can also be confirmed from the specific heat measurements. Because the Dy compounds exhibit a complex magnetic behavior for $T < T_N$ their magnetic properties are studied with more details. Electronic Spin Resonance (ESR) measurements are taken for the compounds $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) in the temperature range $15 \leq T \leq 300$ K. The line shapes show to be a single Dysonian line coming from Gd^{3+} ions with values of g independent of temperature. The line widths follow the Korringa-like behavior as a function of temperature for all samples. The Korringa rates ($b = \Delta H/\Delta T$) show a dependence with the Y -concentration indicating a “bottleneck” regime. For the more dilute sample ($x = 0.90$) when it is believed that the bottleneck effects are minimized, we calculate the effective exchange parameters dependent on q between the localized moments of the Gd^{3+} ions and the conduction electrons $c-e$ $\langle J_{f-ce}^2(q) \rangle^{1/2} = 18(2) meV$ and $J_{f-ce}(q = 0) = 90(10) meV$.

The compounds of $RE_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($RE = Tb, Dy, Ho$ and Er and $x = 0.15$ and 0.30) show a strong anisotropic effect evidenced by the large ratio of χ_{easy}/χ_{hard} at T_N . This fact is likely related to the strong effects of crystalline electric field (CEF). The evolution of the crystalline field schemes for each R is studied using a mean-field model that includes the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida anisotropic exchange interaction (RKKY) and a trigonal CEF Hamiltonian. Our results show that the magnetic dilution takes an important role in determining the magnetic behavior of compounds, that is, the weakening of the RKKY exchange interactions and the change in the crystalline electrical field effect of these compounds.

Sumário

<u>DEDICATÓRIA</u>	<u>I</u>
<u>AGRADECIMENTOS</u>	<u>II</u>
<u>RESUMO</u>	<u>IV</u>
<u>ABSTRACT</u>	<u>VI</u>
<u>LISTA DE FIGURAS</u>	<u>IX</u>
<u>LISTA DE TABELAS</u>	<u>XIV</u>
<u>1 INTRODUÇÃO</u>	<u>1</u>
1.1 FAMÍLIA DE COMPOSTOS $TRNi_3(Al, Ga)_9$	5
<u>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</u>	<u>15</u>
2.1 ORIGEM DO MAGNETISMO EM SÓLIDOS	15
2.1.1 PARAMAGNETISMO	18
2.1.2 PARAMAGNETISMO DE PAULI	20
2.1.3 RESSONÂNCIA DE <i>SPIN</i> ELETRÔNICO	21
2.1.4 ANTIFERROMAGNETISMO	22
2.2 CAMPO ELÉTRICO CRISTALINO	26
2.3 INTERAÇÃO RKKY	33
<u>3 METODOLOGIA</u>	<u>34</u>
3.1 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	34
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	36
3.3 MEDIDAS MAGNÉTICAS	38
3.4 CALOR ESPECÍFICO	39
3.5 RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO (RSE)	40
<u>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<u>42</u>
4.1 RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO DO ÍON DE Gd^{3+} NO COMPOSTO INTERMETÁLICO $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.90$)	42
4.2 COMPOSTOS INTERMETÁLICOS $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ (TR = Tb, Dy, Ho e Er)	55
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	55
4.2.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	57

4.2.3	COMPOSTO $DY_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ (PARA $x= 0.00, 0.15$ E 0.30)	62
4.2.4	CALOR ESPECÍFICO	69
4.3	DISCUSSÕES	70
<u>5</u>	<u>CONCLUSÃO GERAL</u>	<u>81</u>
<u>6</u>	<u>REFERÊNCIAS</u>	<u>83</u>
	<u>APÊNDICE I</u>	<u>87</u>
	<u>PERSPECTIVAS</u>	<u>88</u>

Lista de Figuras

- Figura 1-1 – Diagrama de fases temperatura-composição de $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$. T_{none} indica a ausência de (adicional) transições para $T > 350$ mK, a temperatura base para estas medidas. As linhas são guias para os olhos. A figura foi retirada da referência [8]. 2
- Figura 1-2 - Diagrama da fase de temperatura - pressão (T, p) do CeRhIn_5 obtido por meio de medida de calorimetria ac sob alta pressão em campo magnético nulo. A ordem antiferromagnética desaparece abruptamente em $p_C \approx 1,95$ GPa, quando $T_N = T_C$. AFI e SC representam o ordenamento antiferromagnético incomensurável e o estado supercondutor, respectivamente. A linha tracejada e a linha pontilhada indicam que a extrapolação de T_N para a temperatura zero em $p_C \approx 2.4$ GPa na ausência de SC. Figura retirada da referência [9]. 3
- Figura 1-3 - Diagrama de fase do campo de magnético - temperatura (H, T) em função de T/T_{C0} em diferentes pressões. Os símbolos cheios correspondem à transição magnética induzida por campo T_M , os símbolos abertos correspondem a H_{C2} . As linhas são guias para os olhos. Figura retirada da referência [9]. 4
- Figura 1-4 - Célula unitária da estrutura cristalina ErNi_3Al_9 com camadas monoatômicas e camadas $R_2\text{Ni}_3$ ($R \equiv$ íon terra rara) ao longo do eixo c (001). Imagem retirada da referência [19]. 6
- Figura 1-5 - Dependência com a temperatura do calor específico de TRNi_3Al_9 ($\text{TR} = \text{Gd} - \text{Lu}$) em baixas temperaturas. Imagem retirada da referência [17]. 7
- Figura 1-6 - Contorno da valência do íon de Yb no diagrama de fases de temperatura-pressão de YbNi_3Ga_9 . As temperaturas de transição de cruzamento foram obtidas da resistividade (círculos) e das medidas de susceptibilidade magnética ac (quadrados). Aqui, quadrados fechados abaixo e acima de P_c indicam o CP e TCP, respectivamente. As linhas tracejadas são guias para os olhos. Retirada da Ref. [21]. 8
- Figura 1-7 - Curva de escalonamento de de Gennes normalizado das temperaturas de Néel e paramagnética (no destaque) para os íons terra rara ($\text{TR} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ e Er). Retirada da Ref. [15]. 10
- Figura 1-8 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em direções cristalográficas indicadas na figura em $T = 2$ K para o composto DyNi_3Ga_9 . Gráfico extraído da referência [22]. 12
- Figura 1-9 - Diagrama de fases magnética do composto DyNi_3Ga_9 sob aplicação de campo magnético nas três direções indicadas em (a), (b) e (c). O pontos circulares e quadrados

foram plotados com base nos resultados obtidos das medições $M-T$ e $M-H$, respectivamente. As linhas sólidas são guias para os olhos. As fases denominadas de I–IV representam cada um dos estados de campo zero. Os estados FF e P correspondem aos regimes ferromagnético e paramagnético forçados, respectivamente. Gráfico retirado da referência [22].

13

Figura 2-1 - Representação das subredes com momentos magnéticos antiparalelos de materiais antiferromagnéticos. Adaptada da referência [26].

23

Figura 2-2 - Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética e de $1/\chi$ de materiais paramagnético, antiferromagnético e ferromagnético. Aqui H_m representa o campo molecular de Weiss. Extraída de [26].

25

Figura 2-3 - Susceptibilidade magnética de um material antiferromagnético em função da temperatura com campo magnético aplicado nas direções paralela e antiparalelas. Retirada da referência [24].

26

Figura 2-4 - Efeito da perturbação eletrostática devido ao campo cristalino no estado fundamental com multipletos $(2J+1)$ para $J = 5/2$. Retirada da referência [30].

32

Figura 3-1 - Esquema do processo de síntese dos monocristais dos compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er). (a) Organização dos reagentes no cadinho de alumina. (b) Tubo de quartzo com o cadinho e reagentes pronto para o tratamento térmico; e (c) Após tratamento térmico: obtenção dos monocristais

35

Figura 3-2 – Rampa de tratamento térmico para a obtenção das amostras $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er) crescidas pelo método de fluxo metálico de Ga.

35

Figura 3-3 – Monocristais de $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ (para $x = 0.05, 0.20, 0.30, 0.50$ e 0.70 e 0.85) obtidos pelo método de fluxo metálico..

36

Figura 3-4 – Geometria de difração de raios X segundo a lei de Bragg. Retirada da referência [32].

37

Figura 3-5 – Esquema experimental de um equipamento RSE. Obtida da referência [28].

41

Figura 4-1. (a) Parâmetros de rede a (\circ) e c (\square) obtidos do refinamento Rietveld em função da concentração de ítrio representado por x e (b) Dados de difração de raios X (símbolos abertos), a curva sólida vermelha representa o ajuste obtido do refinamento Rietveld e a curva sólida azul é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste.

43

Figura 4-2 Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura das amostras $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) medidas com campo magnético aplicado $H = 1$ kOe, na qual

$\chi_p(T)$ é a susceptibilidade dependente de T e χ_0 é a susceptibilidade independente de T .
No destaque: curvas do inverso da $\chi(T)$ e os respectivos ajuste Curie – Weiss (CW). 45

Figura 4-3 – Comportamento da temperatura de Néel e da temperatura paramagnética de Curie em função da concentração de ítrio do composto $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$. 47

Figura 4-4 – Contribuição magnética do calor específico no intervalo de temperatura entre $2 \leq T \leq 50$ K sem campo magnético aplicado para os compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$). 47

Figura 4-5 – Dependência com T^2 do C_p/T do composto não magnético YNi_3Ga_9 . A linha sólida representa o melhor ajuste dos dados usando a função $C_p/T = \gamma + \beta T^2$. 48

Figura 4-6 – Evolução do espectro de RSE com a concentração de ítrio dos compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) medidos em (a) $T = 15$ K, para $x = 0.90$; e (b) $T \approx 50$ K para $0.0 \leq x \leq 0.80$. A linha sólida vermelha representa o melhor ajuste usando a forma de linha Dysoniana. 49

Figura 4-7 – Dependência com a temperatura da largura da linha de RSE para amostras $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$). A linha sólida vermelha representa o melhor ajuste linear $\Delta H = a + bT$. No destaque é mostrado o comportamento da largura residual em função da concentração de ítrio. 50

Figura 4-8 - Padrões de difração de raios X (experimentais -○-) e calculados (em vermelho) dos compostos de $\text{TR}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (TR = Tb, Dy, Ho e Er) para $x = 0.15$ e 0.30 , e a diferença entre os dados experimentais e o ajuste (em azul). 56

Figura 4-9 – Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura. Os símbolos abertos representam os dados de $\chi(T)$ na direção paralela ao eixo c e os símbolos fechados os dados de $\chi(T)$ na direção perpendicular ao eixo c dos compostos $\text{TR}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.30$) com campo magnético $H = 1$ kOe: (a) Tb, (b) Ho e (c) Er. 58

Figura 4-10 – Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura dos compostos $\text{TR}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ das amostras na forma de pó: (a) Tb, (b) Dy, (c) Ho e (d) Er. Nos destaques estão mostradas as curvas de $\chi^{-1}(T)$ (símbolos abertos) e a linha sólida vermelha o ajuste Curie-Weiss. 60

Figura 4-11 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado paralelo (símbolos abertos) e perpendicular (símbolos fechados) ao eixo c medidos a $T = 2$ K para (a) $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (b) $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ e (c) $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ e (com $x = 0.0, 0.15$ e 0.30). 61

Figura 4-12 - Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética medida nas direções paralela (símbolos abertos) e perpendicular (símbolos fechados) ao eixo trigonal

c do composto $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.30$) com campo magnético $H = 1 \text{ kOe}$. O destaque mostra a região de baixas temperaturas na qual ocorre as transições magnéticas.

63

Figura 4-13 - Dependência da temperatura de $\chi(T)$ medida para $H = 1, 10, 15$ e 20 kOe ao longo do plano $a = b$ para DyNi_3Ga_9 . O destaque, mostramos a região de baixas temperaturas da suscetibilidade magnética.

64

Figura 4-14 - Curvas de Magnetização em função do campo magnético aplicado paralelo (símbolos abertos) e perpendicular (símbolos fechados) ao eixo c medidos em $T = 2 \text{ K}$ para $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (com $x = 0.0, 0.15$ e 0.30). O destaque mostra a região de baixos campos magnéticos com a presença de histerese para todas as concentrações.

65

Figura 4-15 - Magnetização versus campo magnético para $T = 2, 3, 4$ e 6 K para $H // a = b$. No destaque é mostramos a curva de $M(H)$ no intervalo de campos magnéticos baixos.

66

Figura 4-16 - Contribuição magnética do calor específico para DyNi_3Ga_9 , medido em diferentes valores de campo magnético aplicado.

67

Figura 4-17 - Diagrama de fase $T-H$ para amostra DyNi_3Ga_9 construída a partir de dados de calor específico em função da temperatura com o campo magnético aplicado ao longo do plano $a = b$. Ele mostra três regiões distintas I, II e III, nas quais cada região corresponde a uma estrutura diferente de *spin*. As linhas sólidas são guias para o olhos.

68

Figura 4-18 – Contribuição magnética do calor específico sobre a temperatura em função da temperatura sem campo magnético aplicado dos compostos magnéticos $\text{TR}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ com $x = 0.00, 0.15, 0.30$: (a) Tb, (b) Dy, (c), Ho e (d) Er. Os destaques mostram o comportamento das T_N em função da concentração de ítrio nas amostras $\text{TR}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$.

69

Figura 4-19 – Dependência com a temperatura da suscetibilidade magnética com campo magnético aplicado de 1.0 kOe nas direções paralelo (\square) e perpendicular (\circ) ao eixo c . (a) $\text{Tb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (b) $\text{Tb}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (c) $\text{Ho}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ e (d) $\text{Ho}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (e) $\text{Dy}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (f) $\text{Dy}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (g) $\text{Er}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$. As linhas sólidas representam os melhores ajustes obtidos pelo modelo de *spin*.

72

Figura 4-20 – Contribuição magnética do calor específico dividido pela temperatura em função da temperatura e os melhores ajustes utilizando o modelo de campo médio de *spin*.

(a) $\text{Tb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (b) $\text{Tb}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (c) $\text{Ho}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ e (d) $\text{Ho}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$,

(e) $\text{Dy}_{0.85x}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (f) $\text{Dy}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (g) $\text{Er}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$. As linhas sólidas representam os melhores ajustes obtidos pelo modelo de *spin*. 73

Figura 4-21 – Evolução da temperatura de Néel (T_N) normalizada para $\text{TR}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (TR = Tb, Dy, Ho e Er) para $x = 0.15$ e 0.30 e os fatores de Gennes $G = (g_J - 1)2J(J + 1)$ para os átomos TR (TR = Tb, Dy, Ho e Er). O destaque mostra a evolução θ_P normalizados juntos ao fator G . 74

Figura 4-22 – Momento magnético para (a) $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (b) $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (c) $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ e (d) $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ com $x = 0.15$ e 0.30 sobre campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao eixo trigonal c em $T = 2$ K. A linha sólida os melhores ajustes usando o modelo de campo médio. 75

Figura 4-23 – Esquemas de níveis energético do estado fundamental multiplete obtidos das simulações das figuras 4-13, 4-14 e 4-16 para $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ com $x = 0.0$ [15], 0.15 e 0.30 . 77

Lista de Tabelas

Tabela 1-1- Parametros de CEF dos compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) com os valores em unidades de Kelvin. Tabela extraída da referência [15].	11
Tabela 2-1 – Nomenclatura espectroscópicas dos átomos multieletrônicos.	18
Tabela 2-2- Coeficientes C_4 e D_4 para as três coordenadas. Extraída de [29].	29
Tabela 4-1- Parâmetros estruturais extraídos do refinamento Rietveld para as amostras $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$.	44
Tabela 4-2 – Dados magnéticos obtidos por meio dos ajustes usando a lei de Curie-Weiss para os compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$.	46
Tabela 4-3 – Parâmetros experimentais extraídos dos dados de RSE.	51
Tabela 4-4 Dados estruturais obtidos via análise Rietveld dos padrões de difração de raios para as amostras $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ com $TR = Dy, Ho, Er$ e Tb . *Dados obtidos da referência [15].	56
Tabela 4-5 Dados extraídos das medidas de susceptibilidade magnética dos compostos de $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($x = 0.00, 0.15$ e 0.30).	59
Tabela 4-6 - Valores dos campos críticos obtidos $dM(H)/dH$ para os compostos $Dy_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ (para $x = 0.00, 0.15$ e 0.30).	65
Tabela 4-7 – Parâmetros obtidos dos melhores ajustes do modelo de campo médio. Todos os valores estão em Kelvin.	78

1 Introdução

O estudo dos compostos intermetálicos é motivado pelas fascinantes propriedades físicas exibidas por estes materiais. Estas propriedades vão desde a supercondutividade não convencional de materiais férmions pesados ao comportamento não Fermi líquido, efeito Kondo passando pela criticidade quântica, campo elétrico cristalino (CEF), entre outras [1–5]. O estado fundamental destes compostos pode apresentar comportamentos muito complexos de acordo com sua estrutura eletrônica e magnética. A investigação experimental utilizada na tentativa de compreender estes comportamentos geralmente é realizada por meio de medidas microscópicas (difração de nêutrons, espectroscopia de absorção de raios X, ressonância magnética nuclear e etc) e também por intermédio de medidas macroscópicas de calor específico, resistividade elétrica e magnetização. Além disto, o desenvolvimento teórico também é feito com o objetivo de criar modelos teóricos que consigam descrever os fenômenos observados.

Os compostos intermetálicos contendo íons com elétrons $4f$ despertam a atenção dos pesquisadores também pelo fato de que seu estado fundamental pode ser ajustado por parâmetros externos como dopagem, campo magnético e pressão.

A série de compostos intermetálicos férmions pesados $Ce_nM_mIn_{3n+2m}$ com $M = Co, Ir, Rh$ apresenta-se como um ótimo exemplo de como estes parâmetros externos podem ser importantes para a mudança do estado fundamental. A supercondutividade destes compostos parece estar ligada ao ordenamento antiferromagnético de maneira semelhante ao observado nos materiais denominados cupratos. A interação do magnetismo com a supercondutividade inclui vários pontos críticos quânticos induzidos sob pressão e campo magnético [6]. N. Harrison *et al.* [7], mostraram por meio de medidas de Haas–van Alphen nos compostos $Ce_xLa_{1-x}MIn_5$ relevantes mudanças com a substituição ao longo da série com $M = Co, Rh$, ou Ir no intervalo de $0 < x \leq 1$. O composto $CeRhIn_5$ dopado com Ir no sítio do Rh estudado por P. G. Pagliuso *et al.* [8] apresenta ordenamento antiferromagnético em $0 < x < 0.6$ que desaparece em função da concentração de Ir . Por outro lado, a supercondutividade é observada para um amplo intervalo de concentração $0.3 < x \leq 1$ e a separação em temperatura da resistência zero característica e a supercondutividade *bulk* diminui com o aumento da dopagem de Rh aproximando-se de zero para $CeRh_{0.5}Ir_{0.5}In_5$ [8]. Estes resultados estão resumidos no diagrama de fases da temperatura em função da dopagem da figura 1-1.

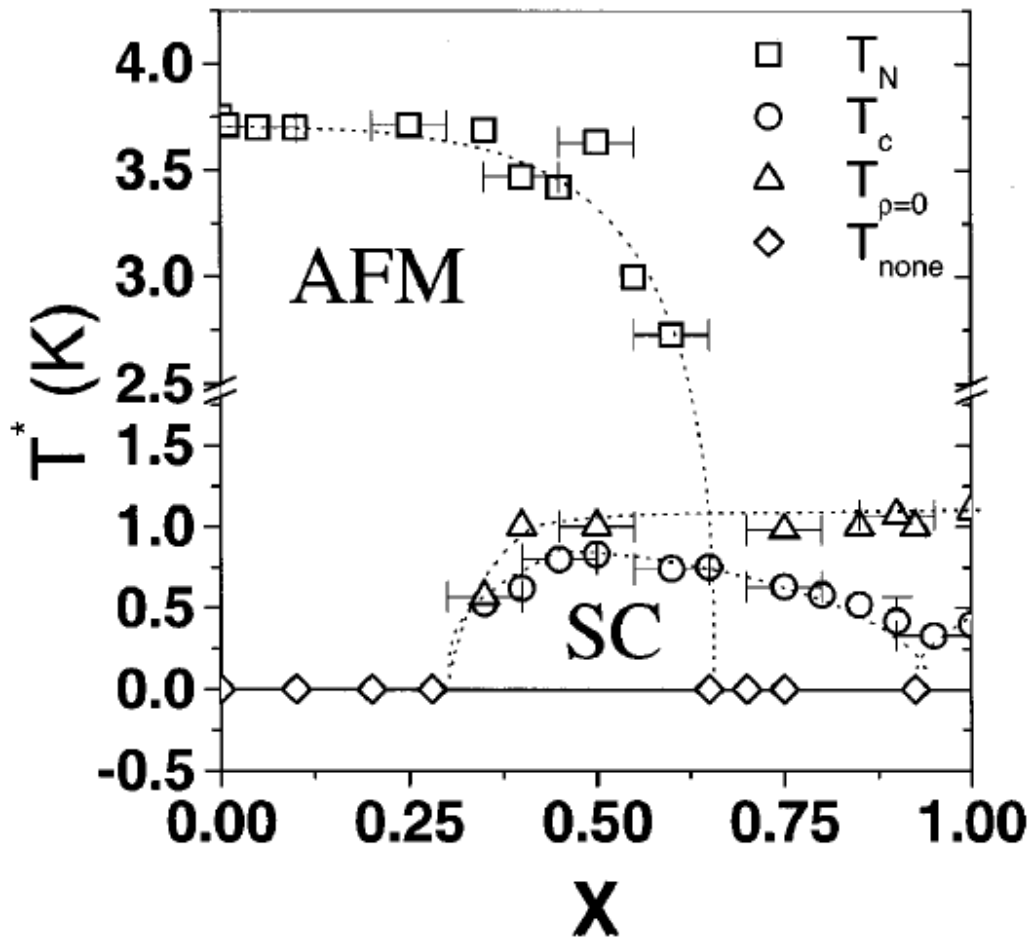


Figura 1-1 – Diagrama de fases temperatura-composição de $\text{CeRh}_{1-x}\text{Ir}_x\text{In}_5$. T_{none} indica a ausência de (adicional) transições para $T > 350$ mK, a temperatura base para estas medidas. As linhas são guias para os olhos. A figura foi retirada da referência [8].

Os estudos conduzidos pela aplicação de pressão e campo magnético foram realizados no trabalho de G. Knebel *et al.* [9] para o composto CeRhIn_5 . Neste trabalho, por meio do diagrama de fases (p , T) (figura 1-2) foi mostrado que CeRhIn_5 a pressão ambiente ordena antiferromagneticamente abaixo da temperatura de Néel, $T_N = 3.8$ K, com estrutura helicoidal incomensurável com vetor de propagação $Q = (1/2, 1/2, 0.297)$ e momento escalonado em torno de $0.8 \mu_B$ [9]. Com campo magnético nulo o ordenamento magnético desaparece abruptamente acima de $p_C \approx 1.95$ GPa ($T_N = T_C$) sugerindo uma transição de primeira ordem de um estado fundamental com a coexistência de antiferromagnetismo e supercondutividade para um estado supercondutor puro [9].

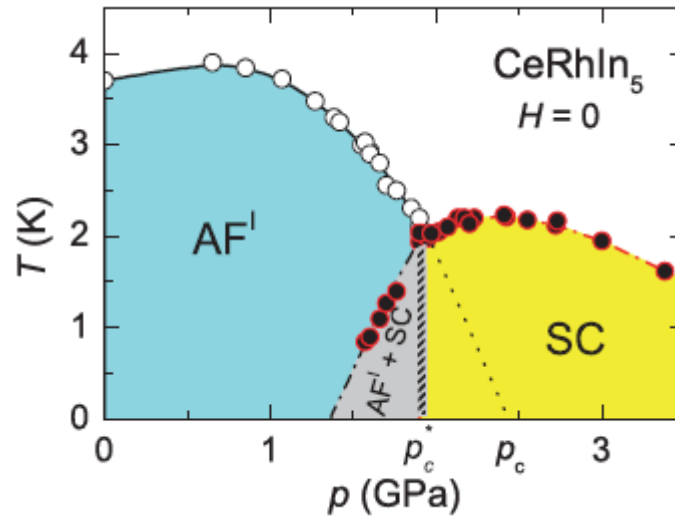


Figura 1-2 - Diagrama da fase de temperatura - pressão (T, p) do CeRhIn_5 obtido por meio de medida de calorimetria *ac* sob alta pressão em campo magnético nulo. A ordem antiferromagnética desaparece abruptamente em $p_c \approx 1,95$ GPa, quando $T_N = T_C$. AF^I e SC representam o ordenamento antiferromagnético incomensurável e o estado supercondutor, respectivamente. A linha tracejada e a linha pontilhada indicam que a extrapolação de T_N para a temperatura zero em $p_c \approx 2.4$ GPa na ausência de SC. Figura retirada da referência [9].

O diagrama de fase do campo magnético - temperatura (H, T) [9] em diferentes pressões como uma função de T/T_C é mostrado na figura 1-3. A temperatura T_{C0} corresponde a temperatura de transição no campo magnético zero e muda para $T = 2.05, 2.2, 2.21$ e 2.12 K para $p = 2.07, 2.2, 2.41$ e 2.73 GPa, respectivamente. A transição magnética induzida pelo campo T_M desloca-se para o estado supercondutor como pode ser visto no diagrama de fases (H, T) [9]. Em $p = 2.07$ GPa (próximo a transição de primeira ordem em $p_c \approx 1.95$ GPa) foi observado que $T_M > T_C$ para todos os campos. Em $p = 2.2$ GPa e 2.41 GPa, a transição induzida pelo campo aparece dentro do estado supercondutor com $T_M(H) < T_C(H)$. Para $H < 4$ T, a transição magnética não é mais observada. O campo crítico superior $H_{C2}(T)$ para $p = 2.07, 2.2$ e 2.41 GPa escalona quase em uma curva. Além disso, foi notado que $H_{C2}(T)$ para $p = 2.73$ GPa é significativamente menor. Foi concluído que a transição detectada na fase mista de CeCoIn_5 em altos campos não resultaria da formação de um estado *Fulde-Ferrel-Larkin-Ovchinnikov* (FFLO), mas a partir de uma interação complexa de AF e SC [9].

Além disso, as propriedades em baixas temperaturas do $\text{Ce}_n\text{M}_m\text{In}_{3n+2m}$ desenvolvem-se em um esquema de campo elétrico cristalino que está intimamente relacionado a todos os membros da série [6]. Nos análogos NdMIn_5 e Nd_2MIn_8 para $M =$

Rh ou Ir foi mostrada que há uma relação sistemática entre a temperatura de ordenamento antiferromagnética T_N e a separação de campo elétrico cristalino em baixas temperaturas [10]. Segundo R. Lora-Serrano e colaboradores [10] as evidências experimentais das propriedades magnéticas de TbRhIn_5 também corroboram na relevância dos efeitos do campo elétrico cristalino ao longo da série $R_m\text{MIn}_{3m+2}$ (onde $m = 1,2$; $M = \text{Rh, Ir}$).

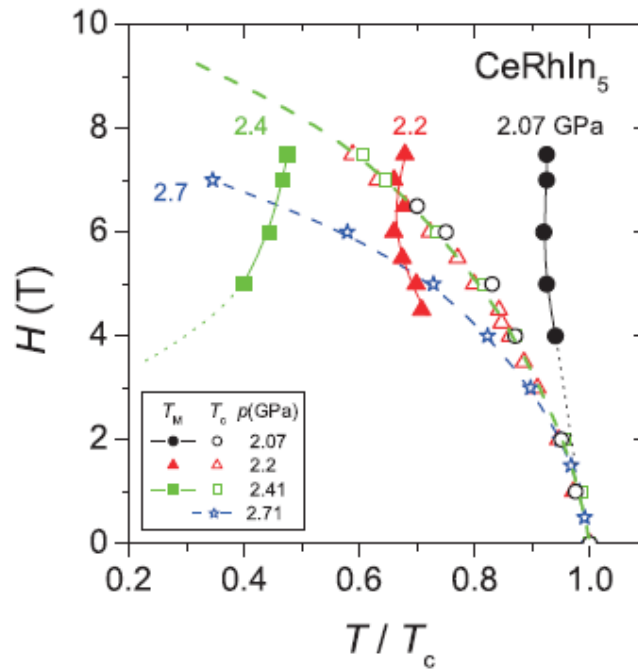


Figura 1-3 - Diagrama de fase do campo de magnético - temperatura (H, T) em função de T/T_{C0} em diferentes pressões. Os símbolos cheios correspondem à transição magnética induzida por campo T_M , os símbolos abertos correspondem a H_{C2} . As linhas são guias para os olhos. Figura retirada da referência [9].

A determinação direta do campo elétrico cristalino e da temperatura característica de Kondo, T^* , foram obtidos através de medidas de espalhamento inelástico de nêutrons (INS) e de absorção de raios X polarizada linearmente (XAS) para os compostos CeMIn_5 ($M = \text{Rh, Ir e Co}$) no trabalho desenvolvido por T. Willers e colaboradores [11]. Os autores obtiveram os parâmetros de campo elétrico cristalino para o íon de Ce^{3+} na simetria pontual D_{4h} que foram determinados por meio das energias de transição do campo cristalino com o estado fundamental dadas pelas regras de Hund e os parâmetros de mistura. As temperatura características $T^* = (14 \pm 1)$ K (CeRhIn_5), $T^* \approx (30 \pm 5)$ K (CeIrIn_5) e $T^* \approx (45 \pm 8)$ K (CeCoIn_5) resultante da hibridização dos elétrons $4f$ e os

elétrons de condução foram obtidas dos dados de alta resolução INS por meio da largura de linha quase-elástica [11].

O campo elétrico cristalino também é uma propriedade importante para o composto CeCu_2Si_2 (primeiro composto férmion pesado supercondutor descrito) pois o estado férmion pesado desenvolve-se em um estado fundamental de dubletos de Kramers e primeiro e segundo dubletos em 12.5 e 31 meV [6]. O composto CeCu_2Ge_2 que é isoestrutural de CeCu_2Si_2 é também um supercondutor férmion pesado que ordena magneticamente com temperatura de Néel $T_N = 4.1$ K com rede Kondo e apresenta moderado coeficiente Sommerfeld de 140 mJ/molK^2 . O campo elétrico cristalino deste composto foi determinado por intermédio de espalhamento de nêutrons inelásticos. Estes resultados mostraram que o quasi-quarteto, na verdade, consistia de dois dubletos a 17.0 e 18.3 meV que exibem uma forte dependência direcional de seus elementos de matriz de transição para o estado fundamental dubleto [12].

O estudo do campo elétrico cristalino também pode ser feito utilizando como ferramenta um modelo teórico. Um modelo do campo médio que inclui as interações anisotrópicas do tipo RKKY entre os primeiros vizinhos e um Hamiltoniano de campo elétrico cristalino (CEF) para a simetria pontual na qual encontra-se o íon magnético foi utilizado em alguns trabalhos para determinar as interações microscópicas e parâmetros CEF calculando os dados de magnetização e calor específico [13–16].

1.1 Família de compostos $TR\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ga})_9$

A família de compostos intermetálicos ternárias $TR\text{Ni}_3\text{X}_9$, com $\text{X} = \text{Al}$ e Ga , apresenta uma estrutura cristalina trigonal do tipo ErNi_3Al_9 (para $TR = \text{Er}$ a Lu – para $\text{X} = \text{Al}$ e $TR = \text{Gd}$ a Lu para $\text{X} = \text{Ga}$) ou DyNi_3Al_9 (para $TR = \text{Gd}$ a Ho e $\text{X} = \text{Al}$) com grupo espacial $R\bar{3}2$ [17]. Esta estrutura contém três tipos de camadas (camadas triangulares de X_3 e Ni_3 e camadas de $TR\text{X}_3$) sequencialmente empilhadas ao longo do eixo cristalográfico c . Nos compostos $TR\text{Ni}_3\text{X}_9$ os átomos de terra rara estão arranados em um tipo de rede bidimensional *honeycomb* na qual cada íon TR encontra-se no centro de um triângulo de X_3 . Além disso, a distância entre planos ao longo do eixo c nos quais encontram-se os íons TR é em torno de $\sim 9 \text{ \AA}$, enquanto que a distância entre os íons terra rara ($TR - TR$) no mesmo plano é de $\sim 4 \text{ \AA}$ para os primeiros vizinhos e $\sim 7 \text{ \AA}$ para os segundos vizinhos dessa forma o acoplamento magnético ao longo do eixo c pode ser

desprezado [18]. Este fato demonstra a importância da dimensionalidade na determinação das propriedades magnéticas desta família de compostos. A figura 1-4 mostra a célula unitária da estrutura cristalina ErNi_3Al_9 na qual as letras A, B e C mostram a sequência de camadas ao longo do eixo c .

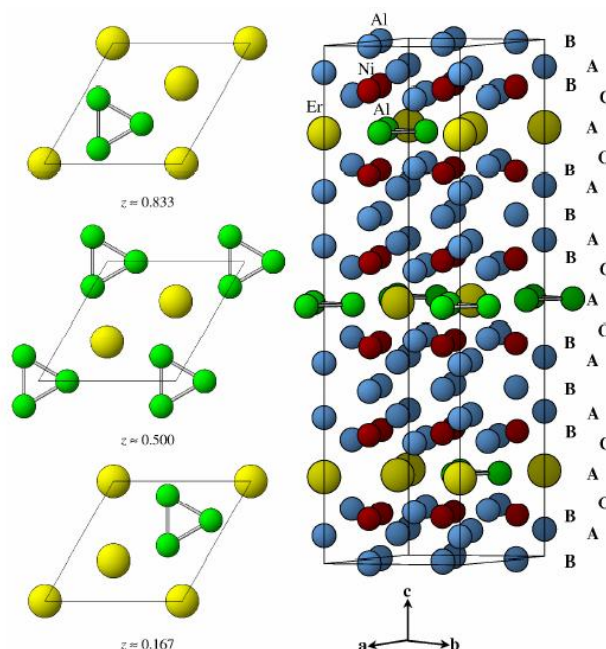


Figura 1-4 - Célula unitária da estrutura cristalina ErNi_3Al_9 com camadas monoatômicas e camadas $R_2\text{Ni}_3$ ($R \equiv$ íon terra rara) ao longo do eixo c (001). Imagem retirada da referência [19].

O estudo das propriedades magnéticas da família de compostos intermetálicos ternários TRNi_3Al_9 (com $\text{TR} = \text{Gd}$ a Lu) foi desenvolvido pela primeira vez por T. Yamashita e colaboradores [17]. A dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética medidos nas direções $\chi // ab$ e $\chi // c$ para estes compostos mostram máximos em $T_M = 23.0, 18.5, 8.4, 3.5, 6.4, 2.9$ e 3.4 K para os $\text{TR} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ e Yb , respectivamente, e ordenamento antiferromagnético que foram confirmadas pelas medidas de calor específico como mostrado na figura 1-5 [17]. Foi observado que o composto YbNi_3Ga_9 apresenta um comportamento típico de sistemas do tipo rede Kondo e uma forte dependência dos efeitos de campo elétrico cristalino. Os compostos TRNi_3Al_9 com $\text{TR} = \text{Tb}, \text{Ho}$ e Yb apresentam o eixo de fácil magnetização perpendicular ao eixo c , enquanto que para $\text{TR} = \text{Er}$ e Tm o eixo de fácil magnetização é paralelo ao eixo c . As curvas de $M(H)$ revelaram transições metamagnética na direção de fácil magnetização

para $TR = \text{Er}$, Tm e Yb em campos magnéticos críticos $H_C = 10$, 5 e 1 kOe, respectivamente [17]. Por conseguinte, Yamashita e colaboradores [17] observaram por meio das medidas de calor específico e susceptibilidade magnética realizadas nesta família de compostos características que podem ser atribuídas a efeitos de campo elétrico cristalino.

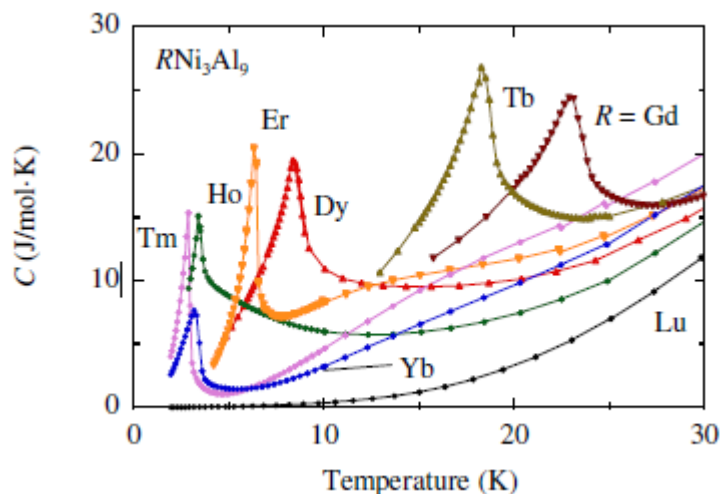


Figura 1-5 - Dependência com a temperatura do calor específico de $TR\text{Ni}_3\text{Al}_9$ ($TR = \text{Gd} - \text{Lu}$) em baixas temperaturas. Figura retirada da referência [17].

Devido aos instigantes efeitos observados no composto $\text{YbNi}_3(\text{Al},\text{Ga})_9$ novos trabalhos sobre estes compostos foram desenvolvidos utilizando diferentes técnicas de caracterização na intenção de entender os efeitos físicos do seu estado fundamental. Os compostos intermetálicos monocristalinos YbNi_3X_9 (no qual $X = \text{Al}$ e Ga) foram sintetizados por Yamashita e colaboradores [20]. As análises de calor específico mostraram que YbNi_3Al_9 apresenta um valor de coeficiente de Sommerfeld grande ($\gamma = 100 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$) [20] característico de sistemas férmions pesados. Por outro lado, o isoestrutural YbNi_3Ga_9 apresentou-se como um sistema de valência intermediária [20]. O coeficiente de Sommerfeld para YbNi_3Ga_9 é igual a $\gamma = 30 \text{ mJ/(mol}\cdot\text{K}^2)$ [20] resultante da hibridização intensa entre os elétrons $4f$ e de condução. A temperatura de Kondo observada nas medidas de resistividade elétrica foram $T_K = 3$ e 570 K para o YbNi_3Al_9 e YbNi_3Ga_9 , respectivamente. De acordo com estes resultados foi possível observar que o estado fundamental do sistema isoestrutural YbNi_3X_9 pode ser sofrer forte influência da substituição dos elementos ligantes de mesma valência Al e Ga [20].

Para compreender as propriedades físicas do composto YbNi_3Ga_9 , T. Matsubayashi e colaboradores [21] realizaram medidas de susceptibilidade magnética *ac*, resistividade elétrica e absorção de raios X com a aplicação de campo magnético e de pressão. Os parâmetros extraídos dessas medidas foram resumidos em diagrama de fase da temperatura, campo magnético e pressão (*T-H-P*) construídos nas proximidades da transição antiferromagnética induzida por pressão e do estado de valência com a variação de pressão que está ilustrado na figura 1-6.

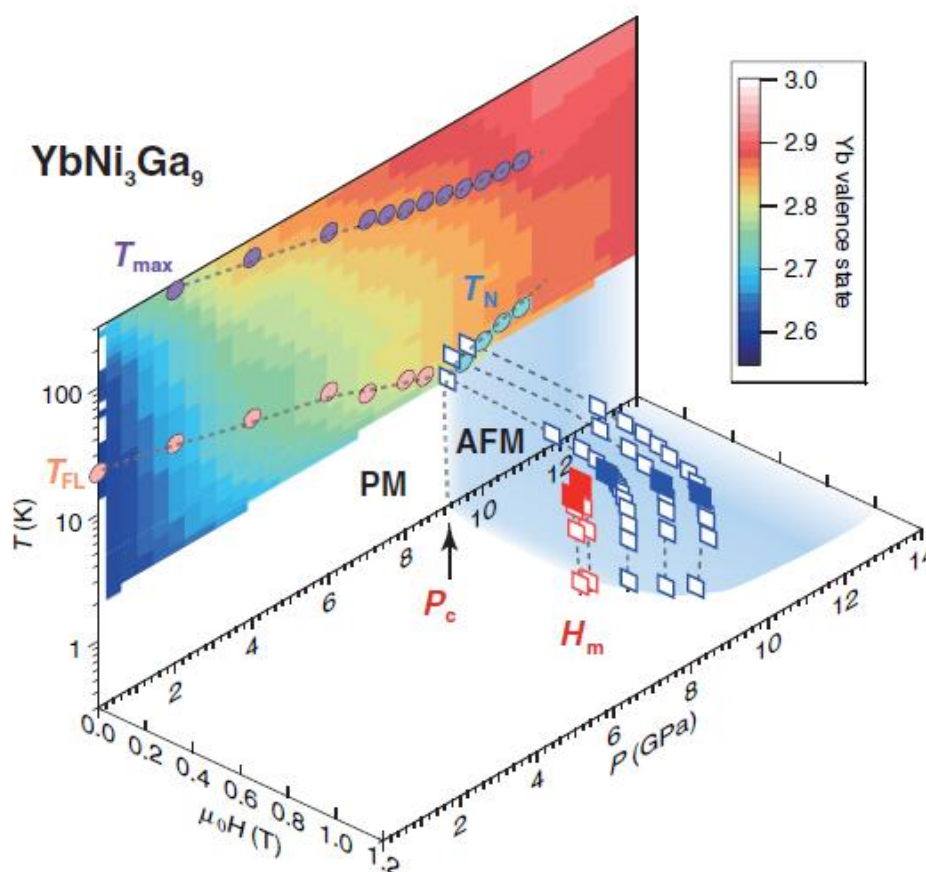


Figura 1-6 - Contorno da valência do íon de Yb no diagrama de fases de temperatura-pressão de YbNi_3Ga_9 . As temperaturas de transição de cruzamento foram obtidas da resistividade (círculos) e das medidas de susceptibilidade magnética *ac* (quadrados). Aqui, quadrados fechados abaixo e acima de P_c indicam o CP e TCP, respectivamente. As linhas tracejadas são guias para os olhos. Retirada da Ref. [21].

Os autores identificaram um evidente cruzamento do estado de valência em direção a pressão crítica $P_c \sim 9$ GPa [21] da transição antiferromagnética induzida pela pressão e uma possível transição metamagnética de primeira ordem que pode ter sido originada pela instabilidade da valência do íon de Yb. T. Matsubayashi e colaboradores [21] puderam

concluir que o diagrama de fases construído viabilizou maior perspicácia para outros estudos sobre o comportamento quântico crítico não convencional em sistemas férmions pesados.

O estudo dos efeitos do campo elétrico cristalino na família de compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) foi realizado por L. S. Silva e colaboradores [15] utilizando o modelo teórico de campo médio com Hamiltoniano de campo elétrico cristalino e interações magnéticas entre os primeiros e segundos vizinhos. Os parâmetros de campo elétrico cristalinos e esquemas de níveis de energia foram calculados através dos ajustes dos dados macroscópicos de susceptibilidade magnética, calor específico e magnetização em função do campo magnético.

A família de compostos $TRNi_3Ga_9$ apresenta um ordenamento antiferromagnético com temperaturas de Néel $T_N = 17.1, 10.1, 4.7$ e 6.7 K [15] para os íons terra rara Tb, Dy, Ho e Er , respectivamente, que estão de acordo com os temperaturas de transição magnética observadas no calor específico e resistividade elétrica. O eixo de fácil magnetização para os compostos das terras raras Tb, Dy e Ho é ao longo do plano cristalográfico ab . No entanto, para $TR = Er$ o eixo de fácil magnetização encontra-se ao longo do eixo c . As temperaturas paramagnéticas de Curie obtidas dos ajustes de susceptibilidade magnética em altas temperaturas não seguem o escalonamento de *de Gennes* assim como as temperaturas de Néel (ver figura 1-7) indicando as fortes evidências dos efeitos de campo elétrico cristalino nestes compostos [15].

O composto $TbNi_3Ga_9$ apresenta um comportamento quase linear da curva de $M(H)$ em ambas direções com o campo magnético até campo máximo de medida ($H = 70$ kOe) [15]. Por outro lado, a curva de magnetização em função do campo magnéticos na direção de fácil magnetização de $DyNi_3Ga_9$ mostrou um comportamento complexo com múltiplas transições metamagnéticas, sugerindo que reorientações de *spins* acontecem com a aplicação de campo magnético. Para $TR = Ho$ as curvas de $M(H)$ a saturação é atingida em um valor de campo magnético igual a $H = 30$ kOe, seguida de uma transição metamagnética para $H \perp c$ no intervalo de campo entre $10 < H < 20$ kOe. O composto $ErNi_3Ga_9$ apresenta uma transição metamagnética vista na curva de $M(H)$ na faixa de campos $H = 10 - 15$ kOe antes da saturação na qual o momento magnético de $\sim 9.6 \mu_B/Er^{3+}$ é atingido [15].

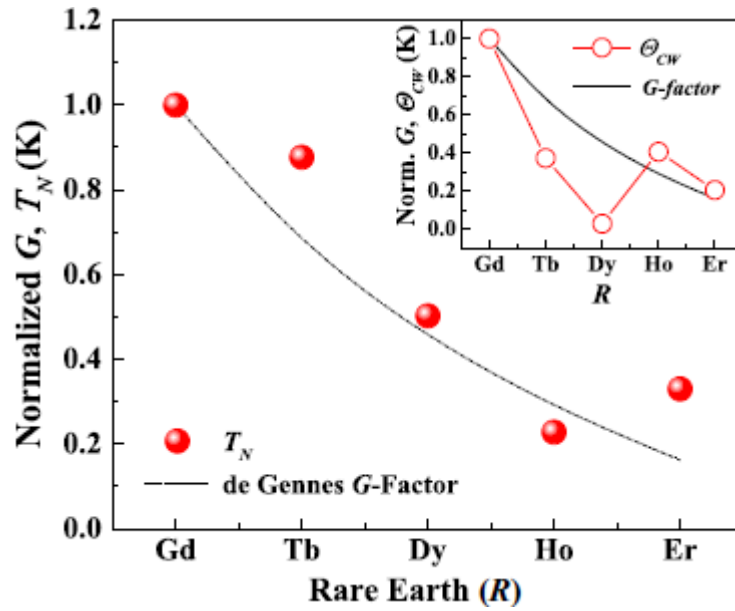


Figura 1-7 - Curva de escalonamento de de Gennes normalizado das temperaturas de Néel e paramagnética (no destaque) para os íons terra rara ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er). Retirada da Ref. [15].

O modelo de *spin* foi utilizado para determinar as interações microscópicas e os parâmetros de campo elétrico cristalino por meio dos ajustes da magnetização e calor específico. Este modelo inclui a interação anisotrópica do tipo RKKY entre os primeiros vizinhos, acoplamento quadrupolar entre primeiros vizinhos e Hamiltoniano CEF correspondente a simetria pontual C_{3v} [15]. A evolução dos parâmetros de CEF mostrados na tabela 1-1 evidencia que o sinal do parâmetro B_0^2 é positivo para os íons terra rara $TR = Tb, Dy$ e Ho e negativo para $TR = Er$ o que indica que para os terras rara Tb, Dy e Ho o eixo de fácil magnetização é no plano ab (perpendicular ao eixo c) e para o Er o eixo de fácil magnetização é ao longo do eixo c concordando com os dados de susceptibilidade magnética e magnetização em função do campo magnético. Além disso, a existência da competição entre as interações de troca antiferromagnética e ferromagnética cujas constantes são representadas pelas constantes j_1 e j_2 , respectivamente, explicam a complexidade do comportamento magnético em baixas temperaturas dos compostos $TRNi_3Ga_9$ que podem ser atribuídas ao efeito *spin-flop* ou transições metamagnéticas e/ou mudanças na estrutura magnética no estado ordenado principalmente quando o campo magnético é aplicado na direção de fácil magnetização [15].

Tabela 1-1 - Parâmetros de CEF dos compostos $TRNi_3Ga_9$ (TR = Tb, Dy, Ho e Er) com os valores em unidades de Kelvin. Tabela extraída da referência [15].

	B_0^2	B_0^4	B_3^4	B_0^6	B_3^6	B_6^6	$z_1 K_1$	$z_2 K_2$	$z_1 J_1$	$z_2 J_2$
TbNi ₃ Ga ₉	1.10	0.10×10^{-04}	-0.24	0.10×10^{-03}	0.15×10^{-02}	-0.64×10^{-04}	2.3×10^{-03}	2.2×10^{-03}	0.57	-0.14
DyNi ₃ Ga ₉	0.77	0.36×10^{-03}	0.23×10^{-01}	0.19×10^{-04}	0.13×10^{-03}	-0.73×10^{-03}	1.4×10^{-02}	0.0	0.23	-0.014
HoNi ₃ Ga ₉	0.36	-0.15×10^{-02}	0.00	-0.13×10^{-04}	0.00	-0.85×10^{-04}	0.0	0.0	0.075	-0.002
ErNi ₃ Ga ₉	-0.35	0.20×10^{-03}	0.86×10^{-02}	-0.42×10^{-05}	-0.40×10^{-04}	0.42×10^{-06}	-5.2×10^{-03}	3.6×10^{-03}	0.07	-1.0×10^{-04}

O composto DyNi₃Ga₉ contém uma complexa estrutura magnética em baixas temperaturas e também é bastante sensível a aplicação de campo magnético. O trabalho desenvolvido por Hiroki Ninomiya e colaboradores [22] mostrou comportamento magnético do composto intermetálico DyNi₃Ga₉ através de medidas de magnetização em três direções cristalográficas diferentes assim como medidas de calor específico e resistividade elétrica. Nas curvas de susceptibilidade magnética foram observadas sucessivas transições magnéticas nas diferentes direções (como foi mostrado também no trabalho de L. S. Silva e colaboradores [15]). A contribuição magnética C_{mag} do calor específico sobre a temperatura em função da temperatura confirmaram a existências das transições metamagnéticas vistas nas curvas de $\chi(T)$ [22]. Uma transição do tipo λ foi vista na curva de C_{mag}/T em $T_N = 10$ K. Nesta temperatura, a magnetização mostrou uma anomalia suave [22]. Hiroki Ninomiya e colaboradores [22] atribuíram T_N a um ordenamento quadrupolar presente neste composto e a outra transição em $T^* = 9$ K observada em C_{mag}/T e, nesta temperatura, a magnetização aumenta indicando um indício de ordenamento magnético. Além disso, Hiroki Ninomiya e colaboradores [22] observaram que próximo a $T = 2$ K o calor específico apresentou um máximo largo. Além disso, para direções perpendiculares ao eixo c , as curvas $M(H)$, observou-se uma magnetização espontânea na curva de $M(T)$. A figura 1-8 mostra as múltiplas transições metamagnéticas observadas nas curvas de magnetização em função campo magnético nas três direções como indicadas na figura. Os valores dos campos magnéticos críticos mudam de acordo com a direção adotada e não são mais vistos na direção $H // [0001]$ [22].

Além disso, as medidas de difração de nêutrons em $T = 5$ K para DyNi₃Ga₉ mostraram que a estrutura antiferromagnética fundamental apresenta uma super rede com vetor de propagação $\mathbf{q}_I = (0, 0, 0)$ e um pico em $(h, k, l \pm 0.5)$ com intensidade fraca [22]. Esta reflexão leva a estrutura *canted* com momentos magnéticos no plano (0001), no qual

o ângulo de inclinação é suavemente modulado com o vetor de propagação $q_2 = (0, 0, 0.5)$ [22]. H. Ninomiya e colaboradores [22], construíram diagramas de fase do campo magnético e temperatura H - T a partir dos dados de calor específico e magnetização em diferentes temperaturas nas três direções cristalográficas. Observou-se que com o aumento da temperatura ocorre o desaparecimento dos campos críticos H_{c3} e H_{c4} nas direções mostradas nas figuras 1-9(a) e 1-9(b) [22]. Para campo magnético nulo, abaixo de $T_N = 10$ K, o composto DyNi_3Ga_9 exibe ordenamento ferroquadrupolar.

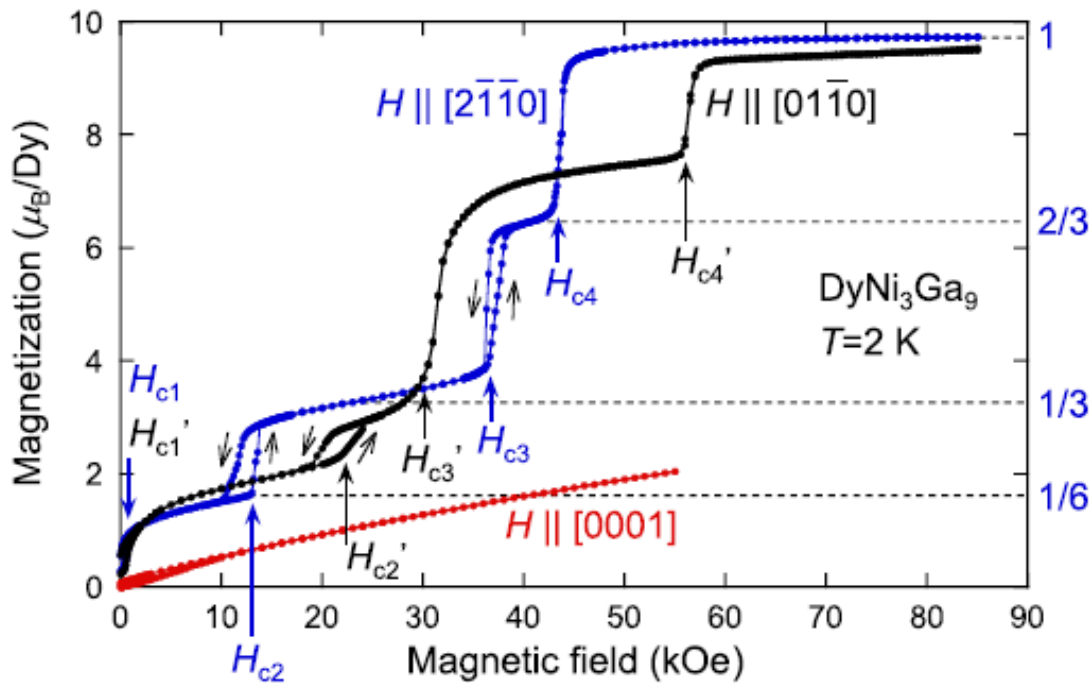


Figura 1-8 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em direções cristalográficas indicadas na figura em $T = 2$ K para o composto DyNi_3Ga_9 . Gráfico extraído da referência [22].

No composto DyNi_3Ga_9 as interações de troca entre os primeiros, segundos e terceiros vizinhos podem competir no plano *honeycomb*. Além disso, a interação Dzyaloshinskii–Moriya (DM) originada da quiralidade cristalina e das interações quadrupolares combinam-se uma com a outra no campo elétrico cristalino [22]. Devido à complexidade da estrutura magnética deste composto que fica claro nos diagramas de fase H - T (ver figura 1-9) obtidos pelos autores que novos estudos utilizando a difração de nêutrons tornam-se necessários para entender o surgimento do ordenamento ferroquadrupolar.

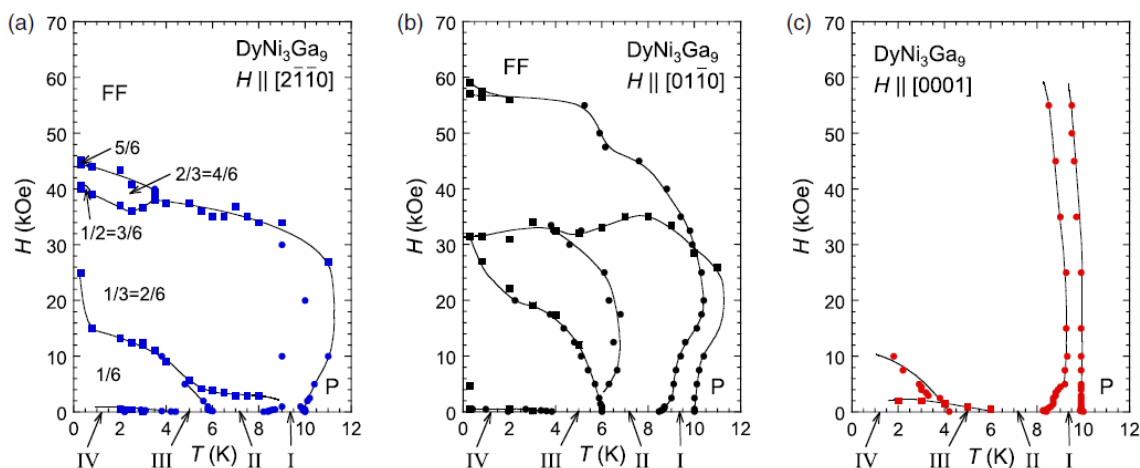


Figura 1-9 - Diagrama de fases magnética do composto DyNi_3Ga_9 sob aplicação de campo magnético nas três direções indicadas em (a), (b) e (c). Os pontos circulares e quadrados foram plotados com base nos resultados obtidos das medições $M-T$ e $M-H$, respectivamente. As linhas sólidas são guias para os olhos. As fases denominadas de I – IV representam cada um dos estados de campo zero. Os estados FF e P correspondem aos regimes ferromagnético e paramagnético forçados, respectivamente. Gráfico retirado da referência [22].

Isao Ishii e colaboradores [23] investigaram a origem da transição $T_N = 10$ K no composto DyNi_3Ga_9 utilizando medidas ultrassônicas nas amostras monocristalinas. Segundo os autores esta técnica é uma ferramenta poderosa para investigar interações quadrupolares. Foi observado um valor positivo da constante de acoplamento quadrupolar no módulo C_{66} . Este fato corroborou para que Isao Ishii e colaboradores [23] atribuíssem T_N a um ordenamento ferroquadrupolar. Os autores também obtiveram o esquema de níveis de energia com campo elétrico cristalino com estado fundamental e o primeiro estado dubleto excitado formando um quase degenerado quarteto. Os valores dos parâmetros de CEF foram apresentados e estão de acordo com os obtidos pelo modelo de campo médio [15,23].

Neste trabalho propomos o estudo dos efeitos da dopagem com ítrio nas propriedades estruturais, magnéticas e no campo elétrico cristalino dos compostos TRNi_3Ga_9 ($\text{TR} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ e Er). Neste sentido foram realizadas medidas de difração de raios X, susceptibilidade magnética, magnetização em função do campo magnético, calor específico e ressonância paramagnética eletrônica (para as amostras de Gd). Os dados estruturais foram obtidos por meio de medidas de difração de raios X que foram analisados pelo método Rietveld. Estas análises confirmam a presença da fase cristalina trigonal do tipo ErNi_3Al_9 com grupo espacial $R\bar{3}2$. Além disso, foi observado um decréscimo dos parâmetros de rede em função do aumento da concentração de ítrio.

Os compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er) apresentam um ordenamento antiferromagnético que é enfraquecido pela substituição dos íons terra rara pelos íons não magnéticos de ítrio. Esta tendência foi notada nas curvas de $\chi(T)$ e também na contribuição magnética do calor específico. Por meio das curvas de susceptibilidade magnética foi visto que estes compostos apresentam uma forte anisotropia magnética gerado pelos efeitos de campo elétrico cristalino com exceção das amostras do íon de Gd. O comportamento microscópico destas amostras de Gd foram estudadas utilizando a técnica de ressonância de *spin* eletrônico que mostraram a presença do mecanismo de relaxação do tipo Korringa e valores de g quase independentes da temperatura. Além disso, notamos a dependência com concentração de ítrio da taxa de relaxação Korringa ($b = \Delta H/\Delta T$) indicando um regime “*bottleneck*”. Para a amostra mais diluída ($x = 0.90$) na qual acredita-se que os efeitos “*bottleneck*” é minimizado, calculamos os parâmetros de troca efetivas dependentes de q entre os momentos localizados dos íons de Gd^{3+} e os elétrons de condução $c-e$ obtendo $\langle J_{f-ce}^2(q) \rangle^{1/2} = 18(2) \text{ meV}$ e $J_{f-ce}(q = 0) = 90(10) \text{ meV}$. Os compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ são isotrópicos porém os compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) apresentam uma grande anisotropia evidenciada pelos altos valores da razão $\chi_{fácil}/\chi_{difícil}$ que são atribuídas aos efeitos de campo elétrico cristalino. Diante deste fato, foram realizados ajustes dos dados experimentais de magnetização e calor específico utilizando um modelo de campo médio que inclui as interações anisotrópicas RKKY e um Hamiltoniano de campo cristalino trigonal. Por intermédio destes ajustes podemos confirmar os efeitos da diluição nas propriedades magnéticas destes compostos. Foi notado uma redução sistemática das temperaturas de Néel em função da dopagem com ítrio extrapolando a zero em $x \approx 0.66, 0.81$ e 0.94 para $TR = Tb, Dy$ e Ho , respectivamente. Os parâmetros de campo cristalino também sofreram os efeitos da substituição dos íons terra rara pelo ítrio. Os valores do principal parâmetro B_0^2 CEF mostraram uma redução em função do aumento da concentração de ítrio. Os esquemas de níveis de energia do campo elétrico cristalino destas amostras apresentaram uma grande separação entre o nível fundamental e o último nível de energia dos estados excitados devido aos efeitos da diluição magnética. Portanto, nossos resultados mostram que os efeitos da substituição dos íons TR^{3+} pelos íons não magnéticos de ítrio foram significativas nas propriedades magnéticas dos compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er).

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão abordados os conceitos físicos relacionados aos compostos intermetálicos estudados nesta tese. Estes conceitos estudados, trata-se das propriedades magnéticas, as interações magnéticas e o efeito de campo elétrico cristalino.

2.1 Origem do Magnetismo em Sólidos

O caráter magnético dos átomos surge quando existem camadas eletrônicas semipreenchidas. A compreensão dos fenômenos magnéticos tornou-se significativa com o desenvolvimento da mecânica quântica que conseguiu explicar tal fenômeno na escala de tamanho atômico. O avanço destes conhecimentos veio com a obtenção das autoenergias e das autofunções do átomo de hidrogênio (átomo de um único elétron) que deu suporte para o estudo do comportamento interatômico dos átomos de muitos elétrons.

Dessa forma, as grandezas físicas podem ser calculadas por meio dos operadores quânticos que são ferramentas importantes da mecânica quântica. Quando aplicadas às funções de onda, os operadores fornecem as autofunções e os autovalores (quantidades físicas mensuráveis). No caso do operador momento angular que está associado ao movimento orbital do elétron, os valores permitidos para as medições são dados pelas relações:

$$L_z = m_l \hbar; \quad (2.1)$$

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar. \quad (2.2)$$

Nas equações 2.1 e 2.2 são mostrados a componente z (equação 2.1) e o módulo do operador momento angular (equação 2.2), respectivamente. Na equação 2.1 e 2.2 m_l e l são os números quânticos magnético e azimutal, respectivamente. O número quântico m_l fornece a quantização espacial que permite que o momento magnético angular orbital aponte em direções permitidas com $2l + 1$ de degenerescência.

O movimento do elétron em torno do núcleo do átomo em uma órbita aproximadamente circular é semelhante a uma corrente em uma espira circular que gera um momento de dipolo magnético. Este momento atômico está relacionado ao momento angular devido ao movimento de rotação em torno do núcleo do átomo. Esta relação é dada pela equação 2.3:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{g_l \mu_B}{\hbar} \vec{L}. \quad (2.3)$$

Na qual g_l é o fator giromagnético orbital, μ_B é o magnéton de Bohr e \hbar é a constante de Planck. Quando um campo magnético é aplicado, o momento magnético de dipolo sofre um torque que faz com que o momento magnético se alinhe ao campo magnético aplicado. Além disso, associado ao torque há uma energia potencial direcional que pode ser escrita pela seguinte relação matemática:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{H}. \quad (2.4)$$

O campo magnético aplicado é responsável pela quebra de degenerescência de energia em um átomo. O momento magnético orbital precessiona em torno do campo magnético com uma frequência angular conhecida como frequência de Larmor. O momento magnético atômico é constituído de duas contribuições que são a orbital e a de *spin* que possui como análogo clássico o giro em torno do próprio eixo. O momento magnético de *spin* (propriedade intrínseca) é dado pela relação:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S}. \quad (2.5)$$

Na equação 2.5, g_s é o fator g de *spin*. A interação entre o campo magnético aplicado e o momento magnético de *spin* gera um efeito de desdobramentos dos níveis de energia no estado fundamental que é conhecido como efeito Zeeman. Os desdobramentos de energia são dados pela seguinte equação:

$$\Delta E = g_s \mu_B m_s B. \quad (2.6)$$

Na equação 2.6, $m_s = \pm 1/2$ (número quântico de *spin* na direção z) devido às duas orientações do *spin* possíveis. Devido a existência do *spin*, o número de elétrons que o princípio de exclusão de Pauli permite popular os estados quânticos de um átomo de muitos elétrons é duplicado [24].

A interação entre os momentos magnéticos orbital e de *spin* gera a interação conhecida como interação *spin*-órbita. Na presença desse tipo de interação, um campo magnético interno possui orientação dada pelo momento angular orbital que produz um torque no momento magnético de *spin* cuja orientação é ditada pelo momento angular de *spin*. Este torque força um acoplamento entre os vetores momentos angulares de *spin* e

orbital provocando uma dependência mútua entre os vetores de ambos momentos angulares. Apesar do movimento complexo dos vetores \mathbf{S} e \mathbf{L} , a soma dos dois (o momento angular total) deverá satisfazer a lei de conservação do momento angular total da mecânica quântica. As relações de quantização obtidas para o momento angular total estão definidas abaixo nas equações 2.7 e 2.8.

$$J_z = m_j \hbar; \quad (2.7)$$

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar. \quad (2.8)$$

Nas equações 2.11 e 2.12 são dadas a componente z do momento angular total J e o módulo do mesmo, respectivamente. Os números quânticos m_j possui degenerescência $2J + 1$.

Tudo que foi discutido até aqui tratava-se do estudo de átomos de um elétron. O conhecimento sobre átomos com muitos elétrons a luz da mecânica quântica é bastante complexo fazendo com que seja necessário a utilização de sucessivas aproximações. Pois neste caso é necessário considerar as interações entre um certo elétron e o núcleo e também com os outros $Z - 1$ elétrons. A solução da equação de Schroedinger para átomos de muitos elétrons só é possível por meio de solução numérica. Diversos métodos foram desenvolvidos para resolvê-la contudo o mais simples foi o método desenvolvido pelo Hartree conhecido como método do campo médio [25].

O estudo da estrutura eletrônica dos átomos multieletrônicos é baseado na teoria de Hartree. A configuração eletrônica do estado fundamental é feita por meio do cálculo das possíveis combinações dos números quânticos m_l e m_s para cada l respeitando o princípio de exclusão de Pauli. Estes números quânticos ditam as possíveis orientações para os momentos angulares orbital e de *spin* e conseqüentemente do momento angular total. Este último por sua vez é uma propriedade importante de um átomo pois determina as propriedades magnéticas e as probabilidades de transição nos processos radioativos. Os estados de um termo que tem os mesmos valores de L e S porém valores diferentes de J tem praticamente mesma energia e constituem um multipletto. Os termos são definidos pelas nomenclaturas descritas na tabela 2.1.

O termo se descreve por: ^{2S+1}L , no qual L é o momento angular orbital com as correspondentes letras mostradas na tabela 2-1 e S o momento angular de *spin*. O estado fundamental dos átomos multieletrônicos livres da ação de interações com outros átomos,

ou seja, estão isolados pode ser definido por intermédio das regras de Hund descritas abaixo [24]:

Tabela 2-1 – Nomenclatura espectroscópicas dos átomos multieletrônicos.

Letra	S	P	D	F	...
L	0	1	2	3	...

1. Organizar a função de onda eletrônica de maneira a minimizar S e assim minimizar a energia de Coulomb devido ao princípio de exclusão de Pauli que não permite que elétrons com *spins* paralelos fiquem no mesmo lugar.
2. O próximo passo será minimizar L na função de onda determinada pela primeira regra. Isto também minimiza a energia e pode ser entendido imaginando que os elétrons girando em orbitais na mesma direção pode evitar um ao outro mais efetivamente e dessa maneira reduz a repulsão coulombiana.
3. O valor do número quântico de magnitude do momento angular total são a:

$$J = |L - S|; \quad (2.9)$$

$$J = |L + S|. \quad (2.10)$$

A equação 2.9 define o J para situações em que a camada tem menos da metade do número de elétrons que ela comporta e a equação 2.10 quando tem mais da metade do número de elétrons. Esta terceira regra surge da tentativa de reduzir as perdas de energia *spin*-órbita. A terceira regra é aplicável para casos nos quais a interação *spin*-órbita não seja tão significativa bem como outras como como campo elétrico cristalino.

2.1.1 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos possuem uma susceptibilidade (resposta a aplicação de um campo magnético externo) positiva e pequena. Nos materiais paramagnéticos, os momentos magnéticos apontam em direções aleatórias devido à ausência de interação entre os momentos magnéticos dos átomos vizinhos. A descrição quântica do paramagnetismo pode ser feita utilizando a função de Brillouin. Esta análise é feita

levando em consideração o efeito do campo magnético e da temperatura nos momentos magnéticos. Enquanto que a aplicação de um campo magnético razoavelmente alto tende a alinhar os momentos magnéticos na sua direção a temperatura tenderá desalinhar-los. A descrição matemática utilizada pra obter a magnetização (soma de todos momentos magnéticos atômicos presentes no material) de sistemas paramagnéticos nos quais os momentos magnéticos μ_j apontam em direções permitidas utiliza o ensemble canônico. Dessa forma é utilizada uma função de partição canônica adequada para obter chegar depois de algumas manipulações matemáticas a função de Brillouin definida na equação 2.11.

$$B_J \left(\frac{g_J \mu_B B}{k_B T} \right) = \left[\left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \frac{g_J \mu_B B}{k_B T} - \frac{1}{J} \coth \left(\frac{1}{2J} \right) \frac{g_J \mu_B B}{k_B T} \right]. \quad (2.11)$$

Na equação dada acima, as constantes g_J é o fator de Landé (definido abaixo), k_B é a constante de Boltzmann, e a μ_B já foi definida anteriormente. A função de Brillouin é reduzida a função de Langevin (caso clássico) quando $J = \infty$. Neste caso o comportamento paramagnético clássico pode ser descrito pela equação:

$$B_\infty = \mathcal{L}(y) = \frac{M}{M_s} \left(\coth y - \frac{1}{y} \right). \quad (2.12)$$

Na equação de Langevin tem-se que $y = \mu_{at} B / k_B T$. Por outro lado, para $J = 1/2$ a função Brillouin é simplificada ao seguinte caso: $B_{1/2}(y) = \tanh(y)$. A situação experimental corresponde a valores de y muito pequenos. Com isso este resultado pode ser obtido usando a expansão de Maclaurin de $\tanh(y)$, obtendo-se a seguinte equação:

$$B_J(y) = \frac{(J+1)}{3J} + O(y^3). \quad (2.13)$$

Para valores baixos de campo magnético a susceptibilidade é descrita pela relação matemática:

$$\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n \mu_0 \mu_{eff}^2}{3 k_B T}. \quad (2.14)$$

A equação 2.14 é semelhante a lei de Curie clássica [26]. A partir da análise da medida de susceptibilidade utilizando a equação 2.14 no intervalo de temperatura acima da

temperatura de transição magnética, é possível obter o momento magnético efetivo é expresso pela equação:

$$\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}. \quad (2.15)$$

Na equação anterior g_J pode ser obtido pela seguinte relação:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L-1)}{2J(J+1)}. \quad (2.16)$$

A equação 2.16 fornece o fator de Landé.

2.1.2 Paramagnetismo de Pauli

O paramagnetismo de Pauli é um efeito fraco e geralmente observado em materiais metálicos. Este efeito é muito menor do que o paramagnetismo observado em isolantes em altas temperaturas de acordo com a lei de Curie – Weiss. Isto porque nos materiais paramagnéticos isolantes a contribuição para o magnetismo vem de cada átomo pois pelo menos um elétron de cada átomo contribui. Contudo, nos materiais paramagnéticos metálicos apenas os elétrons que estão próximos a superfície de Fermi participam magneticamente.

A descrição do paramagnetismo de Pauli é feita levando em consideração que cada estado k (vetor de onda) em um metal pode ser ocupado de forma duplicada devido as duas possíveis orientações do *spin* dos elétrons. Como nos metais os elétrons ocupam bandas de energia ao invés de níveis discretos como em íons localizados, na presença de um campo magnético aplicado a energia dos elétrons de uma banda é elevada ou reduzida de acordo com a orientação do *spin*.

A obtenção da magnetização é feita omitindo-se a contribuição orbital e tomando o valor do fator g como sendo igual a 2, ou seja, o caso *spin* puro. Quando um campo magnético é aplicado a energia dos elétrons com *spins* paralelos ao campo magnético decresce $(1/2)g\mu_B B$, enquanto a energia dos elétrons com *spins* antiparalelo ao campo magnético aumenta o mesmo valor. Dessa forma, um número $Pg\mu_B B$ (sendo P é a densidade de estados na energia de Fermi (E_F)) de elétrons com *spins* antiparalelos próximos a superfície de Fermi são transferidos para estados com spins paralelos ao campo magnético. O número de elétrons extra por volume unitário com *spin* paralelo ao campo

(*spin* para cima) e a deficiência de elétrons com *spins* antiparalelo ao campo (*spin* para baixo) são calculados respectivamente, pelas equações [24]:

$$n_{\uparrow} = \frac{1}{2} P(E_F) \mu_B^2 B; \quad (2.17)$$

$$n_{\downarrow} = \frac{1}{2} P(E_F) \mu_B^2 B. \quad (2.18)$$

A magnetização é dada pela diferença entre estes números (equações 2.17 e 2.18) resultando na seguinte expressão:

$$M = \mu_B (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) = P(E_F) \mu_B^2 B. \quad (2.19)$$

A susceptibilidade magnética pode ser obtida utilizando a magnetização dada na equação 2.19. A susceptibilidade de Pauli é descrita por meio da relação:

$$\chi_p = \mu_0 \mu_B^2 P(E_F) = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2E_F}. \quad (2.20)$$

Na equação 2.20 a densidade de estados é igual a $3n/2E_F$. A susceptibilidade de Pauli é independente da temperatura.

2.1.3 Ressonância de *Spin* Eletrônico

As técnicas de ressonância são ferramentas valiosas para o estudo das propriedades magnéticas e estruturais em materiais magnéticos [27]. O efeito da ressonância ocorre quando os níveis de energia de um sistema eletrônico ou nuclear quantizados são separados por efeito Zeeman (discutido na seção 2.1) devido a aplicação de um campo magnético uniforme e o sistema absorve energia de um campo magnético oscilante em frequências bem definidas correspondentes a transições entre os níveis. As transições ocorrem quando as regras de seleção são obedecidas, ou seja, $\Delta m_s = \pm 1$. A condição de ressonância ocorre quando a energia da radiação eletromagnética $h\nu$ for igual a energia de separação Zeeman.

O fenômeno da ressonância de *spin* eletrônico é descrito por meio de um Hamiltoniano de *spin* que descreve como os níveis do estado fundamental são separados pelo efeito da aplicação de um campo magnético. O momento angular de *spin* efetivo é

definido com degenerescência magnética de $2S + 1$. Os termos do Hamiltoniano de *spin* expressam a simetria cristalina do íon ressonante. No caso de uma simetria uniaxial de um íon com $S = 1$ com campo magnético aplicado ao longo do eixo cristalino, o Hamiltoniano é dado por:

$$\mathcal{H} = DS_z^2 - g_{eff}\mu_B B_0 S_z. \quad (2.21)$$

Na equação 2.21 o primeiro termo descreve os efeitos da simetria cristalina uniaxial e o segundo termo o efeito Zeeman.

A ressonância de *spin* eletrônico - RSE (ou também conhecida como ressonância paramagnética eletrônica - RPE) ocorre em sistema com momentos magnéticos com *spin* iônico isolado ou com radicais livres.

Os experimentos de ressonância paramagnética ocorrem com a aplicação de um campo magnético estático somado a um campo de radiação eletromagnética. O sistema pode absorver a radiação eletromagnética a uma frequência específica na banda X corresponde a aproximadamente 9 GHz. A medida de ressonância paramagnética fornece a curva da derivada do sinal medido em função do campo magnético estático sendo que a forma da linha pode ser Lorentziana (para meios isolantes) ou Dysoniana (meios metálicos) [28].

As análises das curvas de RPE fornecem os parâmetros de intensidade da ressonância, largura da linha ΔB , a forma da linha e campo de ressonância obtido por meio de um fato g : $g_{eff} = \hbar\omega_0/\mu_B B_0$, na qual ω_0 é a frequência de ressonância.

2.1.4 Antiferromagnetismo

Os sistemas antiferromagnéticos apresentam uma susceptibilidade magnética pequena e positiva com um máximo em uma temperatura crítica chamada de temperatura de Néel e acima desta temperatura o material torna-se paramagnético. De forma diferente do que ocorre nos sistemas paramagnéticos, nos antiferromagnéticos os átomos interagem com seus vizinhos por meio da interação de troca. A interação de troca pode ser entendida como interações eletrostáticas originadas do alto custo energético para manter cargas de mesmo sinal próximas ou pela economia de energia as mantendo distantes. A interação

de troca é do tipo de longo alcance e pode ser descrita pelo Hamiltoniano do modelo de Heisenberg, dado por:

$$\mathcal{H}_{troca} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j. \quad (2.22)$$

Na equação 2.33 J_{ij} é a constante de troca. No caso dos materiais antiferromagnéticos a constante de troca é negativa ($J < 0$). Isto ocorre porque nestes materiais os momentos magnéticos dos primeiros vizinhos são antiparalelos uns com os outros. Estes fenômenos podem ser compreendidos considerando que os sistemas antiferromagnéticos são constituídos de duas subredes de momentos magnéticos ordenados em sentidos opostos como mostrado na figura 2-2.

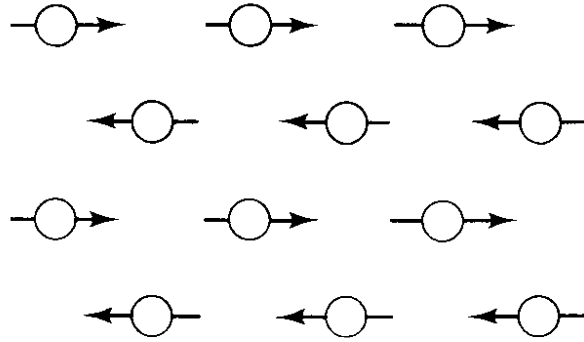


Figura 2-1 - Representação das subredes com momentos magnéticos antiparalelos de materiais antiferromagnéticos. Adaptada da referência [26].

O comportamento da magnetização é descrito pela teoria do campo molecular que apresenta uma boa aproximação para o estudo do ordenamento antiferromagnético. De acordo com esta teoria o campo molecular de uma subrede é proporcional a magnetização da outra subrede. A ideia do campo molecular surgiu com objetivo de explicar a existência de regiões magnetizadas mesmo sem campo magnético aplicado em materiais ferromagnéticos. Esta explicação foi dada por Weiss com a teoria de campo molecular antes mesmo da descoberta do átomo. A relação entre a magnetização e o campo molecular nas duas subredes é dada pela seguinte expressão:

$$B_{\pm} = -|\lambda|M_{\mp}. \quad (2.23)$$

Na equação 2.23, λ é a constante de campo molecular que é negativa. A magnetização de cada subrede pode ser calculada através da função de Brillouin (equação 2.12) com o

campo magnético dado pela equação 2.23. A temperatura de Néel acima da qual o campo molecular desaparece é dada pela relação matemática, obtida de forma analítica:

$$T_N = \frac{g_J \mu_B (J + 1) |\lambda| M_S}{k_B T}. \quad (2.24)$$

Abaixo de T_N mesmo na ausência de campo magnético aplicado a tendência dos momentos magnéticos de se manterem antiparalelos ainda é forte pois a energia térmica é muito baixa. Contudo acima de T_N esta tendência vai sendo vencida pelo aumento da energia térmica $k_B T$ e o material torna-se paramagnético.

Em temperaturas altas $T > T_N$, a susceptibilidade magnética pode ser obtida fazendo uma expansão da função de Brillouin para valores de $y \ll 1$ [24]. Então a partir deste resultado obtém-se $\chi(T)$ expressa por:

$$\chi(T) = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{B} \propto \frac{1}{T + T_N}. \quad (2.25)$$

A susceptibilidade magnética no estado paramagnético pode ser ajustada pela lei de Curie-Weiss [24,26] definida pela relação:

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta}. \quad (2.26)$$

A temperatura de Weiss é o Θ e C é a constante de Curie. Para $\Theta = 0$ o material é paramagnético. Se $\Theta > 0$ o material é ferromagnético e espera-se que $\Theta = T_C$ (temperatura de transição ferromagnética). No entanto, se $\Theta < 0$ o material é antiferromagnético e temperatura de Curie deverá ser igual a temperatura de Néel. A figura 2-3 mostra o diagrama de fases resultante.

Geralmente as temperaturas de Weiss determinadas experimentalmente não são iguais a temperatura de Néel. A discrepância entre estas temperaturas é observada pois é assumido que o campo molecular de uma subrede depende apenas da magnetização da outra subrede.

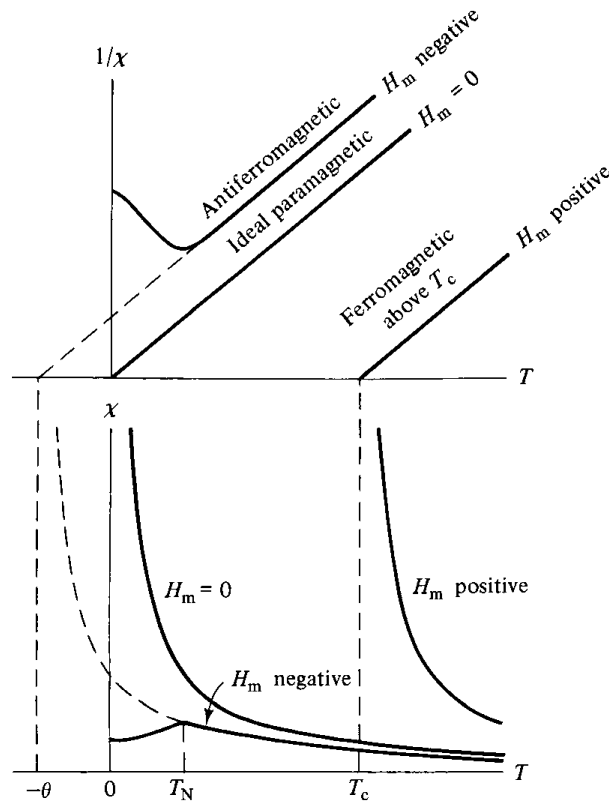


Figura 2-2 - Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética e de $1/\chi$ de materiais paramagnético, antiferromagnético e ferromagnético. Aqui H_m representa o campo molecular de Weiss. Extraída da referência [26].

Para materiais antiferromagnéticos policristalinos nos quais não existem direções cristalinas preferenciais, a susceptibilidade é definida pela média de todas as orientações. Contudo, para sistemas antiferromagnéticos monocristalinos a direção em que o campo magnético é aplicado é determinante para realizar a medida da susceptibilidade magnética.

Dessa forma, para monocristais antiferromagnéticos no zero absoluto a magnetização de ambas subredes são iguais a M_S e a agitação térmica pode ser desprezada. Quando um pequeno campo magnético é aplicado paralelo a direção de magnetização de uma das subredes (e consequentemente antiparalela a outra), um pequeno termo é adicionado ou subtraído ao campo magnético local. A rede de magnetização induzida no material é nula neste caso (ou seja, $\chi_{//} = 0$). Quando um pequeno campo magnético é aplicado na direção perpendicular a magnetização de uma das subredes, isto causará uma magnetização em ambas subredes devido ao surgimento de uma componente da magnetização ao longo da direção do campo magnético (ou seja, $\chi_{\perp} \neq 0$).

Com o aumento da temperatura, porém ainda mantida abaixo de T_N do material antiferromagnético monocristalino, as flutuações térmicas reduzem o campo molecular de cada subrede. Isto favorece os efeitos da aplicação de um pequeno campo paralelo a magnetização de uma das subredes e reduz da outra. No caso perpendicular a temperatura tem efeito diminuído pois as magnetizações são simetricamente afetadas pelo campo magnético. χ_{\perp} é independente da temperatura, enquanto χ_{\parallel} cresce de zero a χ_{\perp} em $T \rightarrow T_N$. Por meio da figura 2-4 o comportamento da susceptibilidade de um monocristal antiferromagnético em função da temperatura mostra como estas características são observadas experimentalmente.

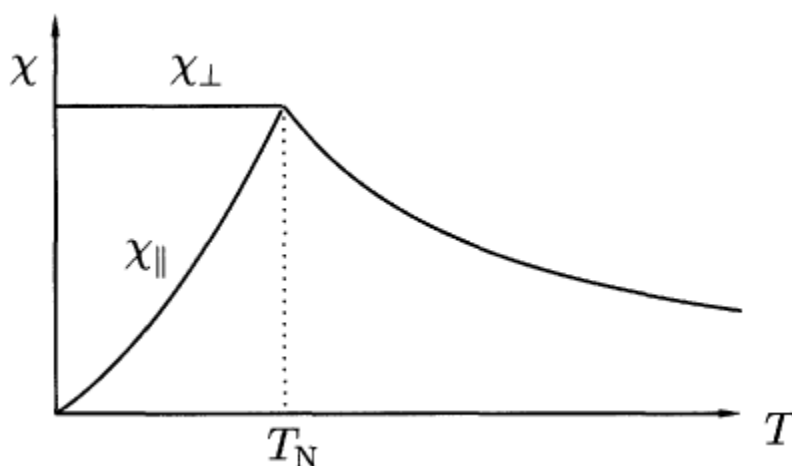


Figura 2-3 - Susceptibilidade magnética de um material antiferromagnético em função da temperatura com campo magnético aplicado nas direções paralela e antiparalelas. Retirada da referência [24].

2.2 Campo Elétrico Cristalino

Os campos eletrostáticos surgem devido a influência dos íons vizinhos sobre o íon magnético. O campo eletrostático experimentado pelos elétrons desemparelhados de um dado íon magnético é chamado de campo cristalino ou campo ligante. Nos compostos os átomos ou íons magnéticos encontram-se em uma rede cristalina rodeado por outros íons e a simetria de coordenação é determinada pela estrutura cristalina.

Os efeitos do campo cristalino podem ser tratados por meio da teoria de campo ligante que é uma extensão da teoria de campo molecular. De acordo com esta teoria o campo cristalino surge por meio da interação entre os orbitais dos metais de transição e os orbitais dos átomos vizinhos diamagnéticos que geralmente são átomos de oxigênio. Nos metais de transição os orbitais $3d$ são responsáveis pelo magnetismo e segundo a

teoria de campo ligante estes orbitais podem ser descritos pelas duas configurações: os orbitais t_{2g} correspondentes aos três orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} e os orbitais e_g representado pelos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$. Quando o íon magnético está em uma simetria octaédrica os orbitais t_{2g} sofreram menor influência dos orbitais dos átomos vizinhos do que os orbitais e_g . Dessa forma os orbitais t_{2g} e e_g estão em níveis enérgicos separados devido ao campo cristalino e a distribuição eletrônica ocorrerá com a ocupação dos orbitais t_{2g} primeiro pois este encontra-se no nível energético mais baixo em relação aos orbitais e_g [24]. A distribuição eletrônica não pode ser feita utilizando as regras de Hund (discutida na seção 2.1) na presença de campo elétrico cristalino. Isso porque de acordo com a simetria em que os átomos se encontram é necessário avaliar o gasto energético para manter um par de elétrons no mesmo orbital ou em orbitais diferentes.

O campo cristalino é capaz de orientar a nuvem eletrônica em uma direção energeticamente favorável. Isso significa que o momento orbital associado também pode ter uma direção preferencial no cristal. De acordo com a interação *spin*-órbita (seção 2.1) o momento de *spin* está ligado ao momento orbital implicando uma direção preferencial também para este. Assim uma consequência importante do campo cristalino é a geração de anisotropias no cristal. O efeito gerado pela simetria local também influencia na direção de rotação da magnetização em um cristal. Isso ocorre devido a presença de anisotropias em materiais com ordenamento magnético. Os eixos de fácil magnetização ou difícil magnetização são determinados pelas anisotropias. O campo elétrico cristalino pode ser umas das possíveis origens da energia como uma função das direções de magnetização. Por meio das medidas macroscópicas da magnetização em função do campo magnético e em função da temperatura realizadas em monocristais em diferentes direções cristalográficas é possível avaliar a intensidade da anisotropia magnética gerada pelo campo elétrico cristalino. Além disso, o sinal do principal parâmetro de campo elétrico cristalino determina a direção de fácil magnetização do cristal como veremos a seguir.

A obtenção das propriedades magnéticas é feita resolvendo o Hamiltoniano perturbado de interação de campo cristalino. O potencial do campo elétrico cristalino devido aos íons vizinhos em uma posição j -ésima dos elétrons desemparelhados do íon magnético, é definida por [29,30]:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|} \quad (2.27)$$

Na equação 2.27 q_j é a carga do j -ésimo íon vizinho a uma distância R_j da origem. A energia potencial do íon magnético com carga elétrica q_i é definida pela relação:

$$W_c = \sum_i q_i V_i = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{|(\vec{R}_j - \vec{r})|}. \quad (2.28)$$

Apenas serão contados os elétrons em camadas incompletas para calcular os efeitos do campo elétrico cristalino.

O potencial cristalino (equação 2.27) pode ser calculado em coordenadas cartesianas ou diretamente em termos dos harmônicos esféricos. Com o objetivo de entender como pode ser calculado o potencial cristalino são geralmente utilizados os casos mais simples em que o potencial é calculado em coordenadas cartesianas em um ponto (x, y, z) próximo a íon magnético colocado na origem para três arranjos de cargas resultando em um campo cristalino cúbico, ou seja, em uma simetria cúbica.

Considerando que o potencial $V(x, y, z)$ seja definido em ponto P de coordenadas (x, y, z) gerado pelas cargas iguais q nos cantos de um octaédrico, ou seja, em $(a, 0, 0)$, $(-a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(0, -a, 0)$, $(0, 0, a)$ e $(0, 0, -a)$, a é tamanho da aresta do cubo. Sendo $V(x, y, z) = V_x + V_y + V_z$ e assim os cálculos são feitos utilizando a equação 2.27 substituindo as coordenadas das cargas. Depois de vários cálculos matemáticos e expansões utilizando a série de Taylor é obtida a seguinte equação [29]:

$$\begin{aligned} V(x, y, z) = & \frac{6q}{a} + \frac{35q}{4a^5} \left[(x^4 + y^4 + z^4) - \frac{3}{5} r^4 \right] \\ & + \left(-\frac{21q}{2a^7} \right) \left[(x^6 + y^6 + z^6) \right. \\ & + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4 + z^2 y^4) \left. \right] \\ & - \frac{15}{14} r^6. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Na equação 2.29, $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Esta equação fornece o potencial em coordenadas cartesianas com simetria octaédrica na coordenada sêxtupla. Os outros dois casos que também são definidos na simetria cúbica, as equações matemáticas de ambas são obtidas da mesma maneira da equação 2.29 [29]. A energia potencial de uma carga q' em (x, y, z) em um potencial cúbico é definido pela relação:

$$\begin{aligned}
 W_C = C_4 \left[x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right] \\
 + D_6 \left[\left(x^6 + y^6 + z^6 \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{15}{4} (x^2 y^4 + x^2 z^4 + y^2 x^4 + y^2 z^4 + z^2 x^4 + z^2 y^4) \right) \right. \\
 \left. - \frac{15}{14} r^6 \right].
 \end{aligned}
 \tag{2.30}$$

Os coeficientes da energia potencial cristalina foram obtidos nos três casos da simetria cúbica em coordenadas cartesianas e estão resumidos na tabela 2-2 na qual está omitindo apenas o primeiro termo que somente afeta a energia de ponto zero.

Tabela 2-2 - Coeficientes C_4 e D_4 para as três coordenadas. Extraída da referência [29].

	C_4	D_6
Coordenada óctupla	$-70qq'/9d^5$	$-224qq'/9d^7$
Coordenada sêxtupla	$+35qq'/4d^5$	$-21qq'/2d^7$
Coordenada quádrupla	$-35qq'/9d^5$	$-112qq'/9d^7$

A constante d é a distância das cargas pontuais em relação a origem em cada caso ($d > r$) e igual a $d = 3^{1/2}a$.

Até aqui foi mostrada as relações matemáticas do potencial cristalino e da energia potencial elétrica em coordenadas cartesianas na simetria cúbica. Contudo, pode ser mais conveniente expressar ambas em coordenadas esféricas pelas seguintes razões: *i*) a evolução do potencial cristalino a partir de uma fórmula geral pode ser facilmente derivada; e *ii*) o cálculo dos elementos da matriz da energia potencial é facilitada utilizando este método. Para calcular o potencial em coordenadas esféricas temos que utilizar o teorema da adição dos harmônicos esféricos. Este teorema escreve as coordenadas por meio dos polinômios de Legendre. Com o objetivo de evitar quantidades

imaginárias é definido os harmônicos tesseroal (ver referência [29]). Assim o potencial pode ser expresso pela seguinte expressão:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\alpha} r^n \gamma_{n\alpha} Z_{n\alpha}(\theta, \phi). \quad (2.31)$$

Na equação 2.31 α representa o estado quântico. O coeficiente $\gamma_{n\alpha}$ é dado por:

$$\gamma_{n\alpha} = \sum_j q_j \frac{1}{R_j^{(n+1)}} \frac{4\pi}{2n+1} Z_{n\alpha}(\theta_j, \phi_j). \quad (2.32)$$

Uma maneira mais apropriada para escrever o potencial é expressar os harmônicos tesseroal $Z_{n\alpha}$ em coordenadas cartesianas pois assim existirá uma correspondência imediata entre $Z_{n\alpha}$ e os operadores de Stevens [29]. O potencial cristalino para a coordenada sêxtupla escrito coordenadas esféricas é dado por:

$$V(r, \theta, \phi) = D_4^\dagger \left[Y_4^0 + \left(\frac{5}{14} \right)^{1/2} (Y_4^{-4} + Y_4^4) \right] + D_6^\dagger \left[Y_6^0 + \left(\frac{7}{2} \right)^{1/2} (Y_6^{-4} + Y_6^4) \right]. \quad (2.33)$$

Na equação 2.33 os correspondentes coeficientes são dados pelas seguintes relações:

$$D_4^\dagger = \frac{7\sqrt{\pi}}{3} \frac{q}{a^5} r^4; \quad (2.34)$$

$$D_6^\dagger = \frac{3}{2} \left(\frac{\pi}{13} \right)^{1/2} \frac{q}{a^7} r^6. \quad (2.35)$$

Neste caso, a energia potencial W_C de uma carga q' em (r, θ, ϕ) em um potencial devido as cargas q em distâncias d da origem ($d > r$) e arranjadas com três coordenadas e eixos escolhidos é expressa por:

$$W_C = D_4' \left\{ Y_4^0(\theta, \phi) + (5/14)^{1/2} [Y_4^4(\theta, \phi) + Y_4^{-4}(\theta, \phi)] \right\} + D_6' \left\{ Y_6^0(\theta, \phi) - (7/2)^{1/2} [Y_6^4(\theta, \phi) + Y_6^{-4}(\theta, \phi)] \right\}. \quad (2.36)$$

Os coeficientes D_4' e D_6' dados na referência [29].

Calculados os potenciais agora é possível obter os elementos da matriz do Hamiltoniano perturbado para os estados dos íons livres. Com a matriz montada esta pode

ser diagonalizada para encontrar os níveis de energia e autofunções do íon sob efeito do campo cristalino. Isto pode ser realizando por intermédio das operações utilizando os operadores adequados. O operador Hamiltoniano será simplesmente a energia potencial clássica, ou seja:

$$\mathcal{H}_C = W_C = -|e| \sum_i V(x_i, y_i, z_i). \quad (2.37)$$

As funções de onda do íon livre obtidas dependerão do tamanho relativo da energia de interação interatômica. No caso dos íons de metais de transição com elétrons $3d$ os auto-estado serão caracterizados por:

$$|L, S, L_z, S_z\rangle. \quad (2.38)$$

Neste caso a energia potencial de campo elétrico cristalino é maior do que o acoplamento *spin*-órbita. Por outro lado, nos íons terra rara com elétrons $4f$ a interação *spin*-órbita é mais forte do que W_C e por isso os autoestados agora são dados por:

$$|L, S, J, J_z\rangle. \quad (2.39)$$

O hamiltoniano cristalino pode ser obtido por meio do método dos operadores equivalentes de Stevens. Neste método os harmônicos esféricos são escritos em coordenadas cartesianas, $f(x, y, z)$, na qual x , y e z são substituídos J_x , J_y , J_z , respectivamente. Desta forma, um operador é formado com as mesmas propriedades de transformação sob rotação como os harmônicos esféricos correspondentes. As equações 2.40 e 2.41 ilustram dois exemplos destas transformações [30]:

$$\sum_{k=1}^{n_f} Y_0^2 \rightarrow \sum_{k=1}^{n_f} (3z_k^2 - r_k^2) = \alpha_J \langle r^2 \rangle [3J^2 - J(J+1)] = \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^0; \quad (2.40)$$

$$\sum_{k=1}^{n_f} Y_2^2 \rightarrow \sum_{k=1}^{n_f} (x_k^2 - y_k^2) = \alpha_J \langle r^2 \rangle [J_x^2 - J_y^2] = \alpha_J \langle r^2 \rangle O_2^2. \quad (2.41)$$

Nas equações 2.40 e 2.41 estão mostrando o valor esperado dos raios atômicos dos átomos com elétrons $4f$ e α_J é uma constante. O hamiltoniano cristalino pode ser reescrito em termos dos operadores de Stevens da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_C = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n A_n^m \Theta_n^m \langle r^2 \rangle O_n^m = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_n^m O_n^m. \quad (2.42)$$

Os valores dos coeficientes A_n^m dependem da estrutura cristalina considerada e determinam a intensidade da interação cristal-campo. Para um íon magnético com um determinado valor de J , os operadores equivalentes O_n^m são conhecidos. Os operadores equivalentes são também chamados de elementos da matriz reduzida que não dependem do número quântico azimutal m (mas dependem de J). Os valores de O_n^m e das constantes α_J , β_J , e γ_J para $n = 2, 4$ e 6 estão listados na referência [29].

Para uma simetria cúbica na coordenada sêxtupla o campo cristalino pode ser expresso pela seguinte equação:

$$\mathcal{H}_C = (D_4/20)\beta_4\langle r^4\rangle[O_4^0 + 5O_4^4] - (D_6/224)\gamma_6\langle r^6\rangle[O_6^0 - 21O_6^4]. \quad (2.43)$$

Este campo elétrico cristalino também pode ser dado por:

$$\mathcal{H}_C = B_4^0[O_4^0 + 5O_4^4] + B_6^0[O_6^0 - 21O_6^4]. \quad (2.44)$$

Para obter o esquema de nível da energia de um íon magnético com estados multipletos $(2J + 1)$ em um campo cristalino é necessário conhecer o sinal e a magnitude do parâmetro B_2^0 . A figura 2-5 mostra o efeito do campo elétrico cristalino no estado fundamental de um íon magnético com $J = 5/2$.

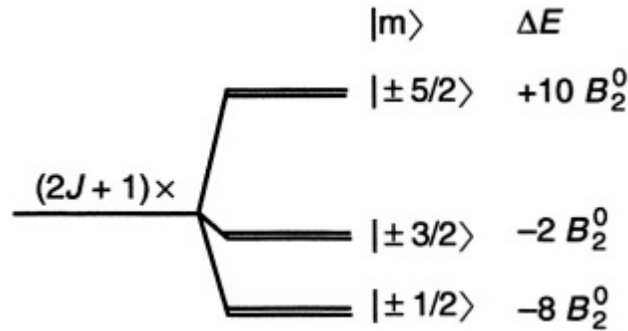


Figura 2-4 - Efeito da perturbação eletrostática devido ao campo cristalino no estado fundamental com multipletos $(2J + 1)$ para $J = 5/2$. Retirada da referência [30].

De acordo com a referência [30] é possível obter o parâmetro B_2^0 experimentalmente por meio da susceptibilidade magnética e da dependência com a temperatura do calor específico.

2.3 Interação RKKY

Este tipo de interação ocorre em metais antiferromagnético ou ferromagnético por meio de mecanismos de troca indireta nos quais estão envolvidos elétrons da banda de condução. O nome dado a esta interação foi em homenagem aos descobridores Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida.

A interação RKKY pode ser compreendida considerando que um íon magnético com elétrons $4f$ (ou seja, que possui *spins* desemparelhados) apresenta momento magnético localizado que polariza os *spins* dos elétrons de condução e está polarização por sua vez acopla a um momento magnético localizado dos primeiros íons vizinhos. Os íons magnéticos $4f$ possuem momentos magnéticos localizados porque o raio médio é bem menor do que a distância entre ele e os outros íons vizinhos. A interação RKKY ocorre por meio de um mecanismo indireto que envolve os elétrons $5d$ ou $6s$ que se sobrepõem parcialmente com a camada $4f$. A energia de interação RKKY entre dois *spins* localizados S_i e S_j , separados por uma distância R pode ser escrito pelo hamiltoniano de Heisenberg (2.22) com a constante de troca como uma função da distância (equação 2.45). A relação que mostra a dependência oscilatória da constante de troca com a distância pode descrita [31]:

$$J(R) \propto \frac{\cos(2k_F R)}{R^3} \quad (2.45)$$

De acordo com a equação 2.45 de acordo com a distância entre os dois momentos localizados a interação pode ser ferromagnética ou antiferromagnética.

Nos metais terras raras, apenas o gadolínio tem como bom número quântico S (correspondente ao momento angular de *spin*). No entanto, os outros terras raras possuem como bom número quântico o J (momento angular total) e ainda assim os *spins* é que são acoplados na interação. Dessa forma, devemos projetar S em J ao calcular o acoplamento de troca (direto ou indireto). Como $L + 2S = g_J J$, e $J = L + S$, logo $S = (g_J - 1)J$ (g_J é o fator de Landé definido na equação 2.16). Isso introduz um fator $(g - 1)2J(J + 1)$ que é conhecido como fator de *de Gennes* G no acoplamento de troca. O fator é quadrado, porque o *spin* entra na interação de troca entre duas terras-raras duas vezes. Quando efeitos de anisotropias podem ser desprezados, a temperatura de transição magnética deve seguir o escalonamento de *de Gennes* G .

3 Metodologia

3.1 Método de preparação das amostras

As amostras estudadas neste trabalho foram crescidas pelo método de fluxo metálico. As amostras obtidas são monocristais intermetálicos ternários da família de compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR \equiv$ Terra rara) que foram dopados com ítrio no sítio dos $TR = Gd, Tb, Ho, Dy$ e Er . Amostras de $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ foram dopadas no intervalo entre $0 \leq x \leq 0.90$. Já as demais amostras para os outros terras raras foram obtidas com as concentrações de $x = 0.15$ e 0.30 . Os materiais intermetálicos são compostos contendo exclusivamente dois ou mais diferentes tipos de átomos de metais (ou metalóide) [31]. A diferença entre compostos intermetálicos e um metal regular (por exemplo, um elemento metálico) está na maneira em que os átomos estão ligados. A característica diferencial dos compostos intermetálicos é o caráter localizado dos elétrons pois a ligação dos átomos ocorre por meio de uma suave ligação iônica e covalente.

Os materiais intermetálicos podem ser obtidos por meio da técnica de fluxo metálico. A técnica de fluxo metálico apresenta algumas vantagens sobre outras técnicas para a obtenção de monocristais que são: *i)* o metal formará um fluxo fundido em temperaturas razoavelmente baixas e, assim, fornos e cadinhos convencionais podem ser utilizados; *ii)* os metais deverão ter uma grande diferença de temperatura entre os pontos de fusão e ebulição; *iii)* será possível separar o metal dos produtos por filtragem por dissolução química durante seu estado líquido, ou se necessário remoção mecânica [31].

Os reagentes utilizados nesse trabalho são de alta pureza. Quantidades estequiométricas na proporção $(1-x)(TR = Gd, Tb, Ho, Dy \text{ e } Er): (x)(Y): 3(Ni): 30(Ga)$ ($x = 0.15$ e 0.30) foram colocados em um cadinho de alumina no qual foi inserido lã de quartzo para descartar qualquer efeito que surja devido a diferença na expansividade térmica do SiO_2 (do tubo no qual o cadinho é colocado para a calcinação) e Al_2O_3 além de servir como “filtro” no processo de separação do fluxo dos monocristais obtidos. O conjunto cadinho com os reagentes mais lã de quartzo são colocados em um tubo de quartzo (figura 3-1(a)). É importante dizer que o cadinho foi colocado dentro do tubo de quartzo com lã de quartzo por baixo e em cima para evitar possíveis atritos entre o cadinho e o tubo. Este tubo é selado a vácuo para evitar oxidação dos reagentes (figura 3-1(b)). Em seguida, é realizado o tratamento térmico utilizando um forno convencional. A figura 3-1(c) mostra o resultado do processo de separação entre os monocristais obtidos e o fluxo metálico através de uma centrífuga.

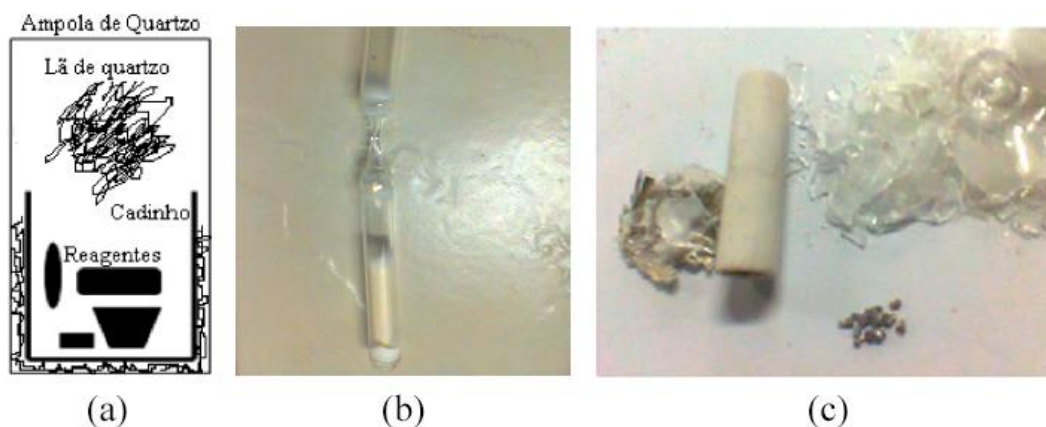


Figura 3-1 - Esquema do processo de síntese dos monocristais dos compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er). (a) Organização dos reagentes no cadinho de alumina. (b) Tubo de quartzo com o cadinho e reagentes pronto para o tratamento térmico; e (c) Após tratamento térmico: obtenção dos monocristais.

O tratamento térmico das amostras $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er) seguiu a rampa de aquecimento mostrada na figura 3-2.

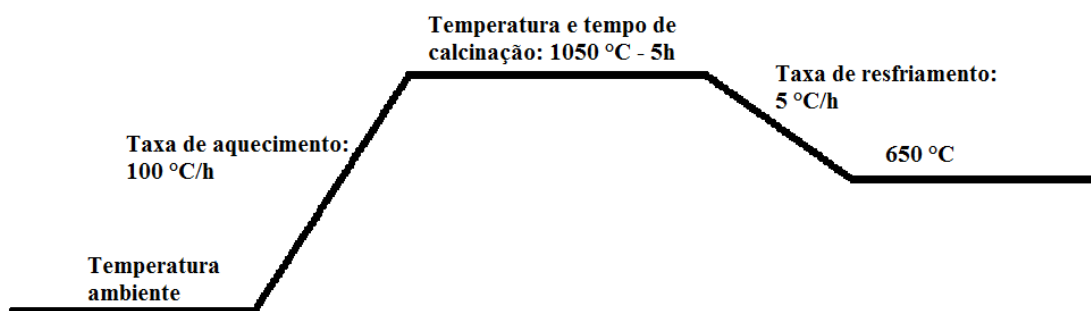


Figura 3-2 – Rampa de tratamento térmico para a obtenção das amostras $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er) crescidas pelo método de fluxo metálico de Ga.

O tratamento térmico é iniciado a partir da temperatura ambiente até a temperatura de calcinação (1050 °C) a uma taxa de aquecimento de 100 °C/h. Na temperatura de calcinação a amostra permanece por 5 horas. Em seguida, a temperatura começa a diminuir a uma taxa de 5 °C/h até a temperatura de 650 °C na qual a amostra é retirada do forno. Nesta temperatura a amostra é colocada em uma centrífuga para separar os dos monocristais do fluxo que ainda permanece líquido. A figura 3-3 mostra fotografias dos

monocristais das amostras de GdNi_3Ga_9 dopadas com ítrio (para as concentrações $x = 0.05, 0.20, 0.30, 0.50$ e 0.70 e 0.85 de gadolínio, respectivamente) obtidos utilizando a técnica de fluxo metálico de gálio.

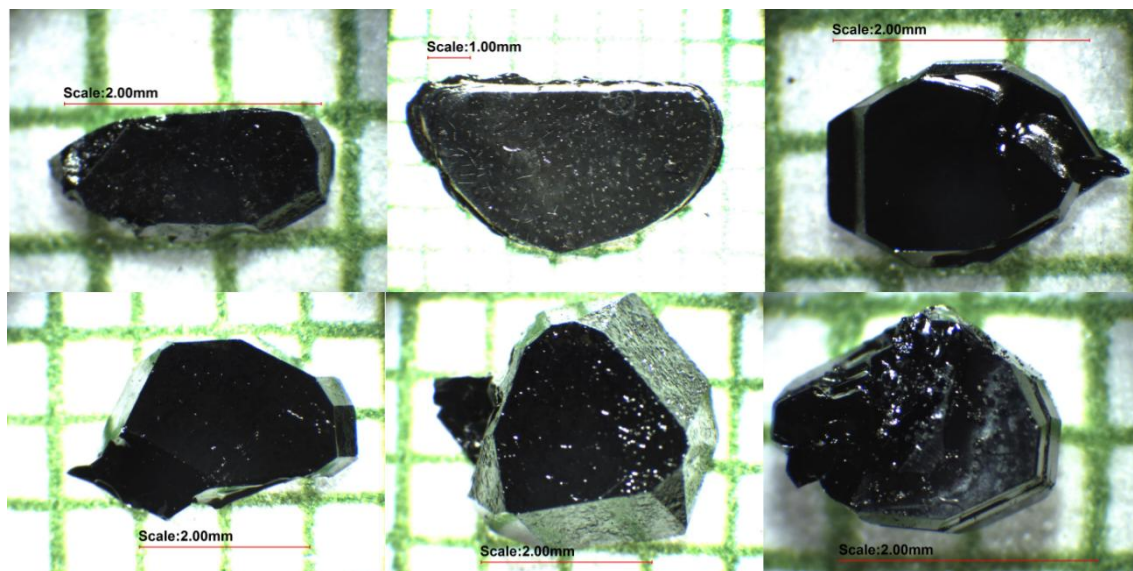


Figura 3-3 – Monocristais de $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (para $x = 0.05, 0.20, 0.30, 0.50$ e 0.70 e 0.85) obtidos pelo método de fluxo metálico.

3.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada com o objetivo de estudar a estrutura cristalina de amostras. Os raios X podem ser produzidos de maneira convencional por meio de tubos evacuados de vidro ou quartzo que contém um catodo e um anodo cujo material pode ser um metal pesado com alto ponto de fusão como a platina e o tungstênio. No interior destes tubos os elétrons são acelerados devido à alta diferença de potencial entre o anodo e o catodo, chocando-se com um material alvo de metal. O espectro de raios X é constituído de vários picos intensos, os chamados espectros de linha característicos que se sobrepõem à parte continua conhecida como radiação branca. Esta maneira de produção de raios X é utilizada na maioria dos laboratórios de pequeno e médio porte. A outra maneira de geração dos raios X é por intermédio de laboratórios síncrotron nos quais elétrons de alta energia estão confinados em anel de armazenamento que são colocados em movimento acelerado em uma órbita circular em direção a uma estação experimental [32].

As primeiras relações matemáticas que descreveram o fenômeno de difração de raios X em materiais cristalinos foram feitas por Max von Laue. A descrição matemática de Laue fornece uma representação mais geral de um padrão de difração tridimensional que podem ser usadas para descrever a geometria de difração de um monocristal.

Outra maneira de descrever a geometria de difração de materiais sólidos cristalinos é por meio da lei de Bragg que retrata a difração de raios X de forma satisfatória. A lei de Bragg relaciona o ângulo de difração (ângulo de Bragg), comprimento de onda λ e espaçamento entre os planos cristalinos d_{hkl} . De acordo com Bragg, a difração sofrida por material cristalino pode ser entendida levando em consideração uma geometria simples de espelhos dos raios X incidentes da série de planos cristalográfico. Os planos com índices de Miller idênticos são paralelos entre si e o espaçamento entre eles são iguais a d_{hkl} . Assim cada plano cristalino pode ser considerado como um objeto de espalhamento separado. Os possíveis ângulos nos quais ocorrem o fenômeno de difração de raios X são estabelecidos mediante a lei de Bragg e segundo a geometria mostrada na figura 3-4 mostrada abaixo.

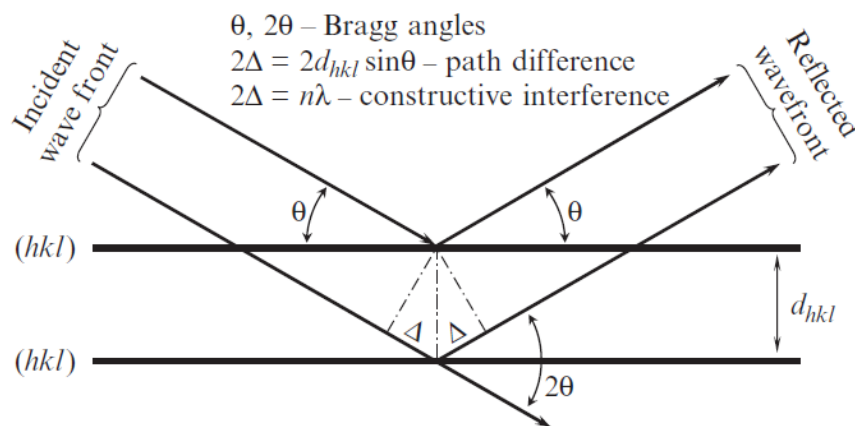


Figura 3-4 – Geometria de difração de raios X segundo a lei de Bragg. Retirada da referência [32].

A lei de Bragg é desenvolvida de acordo com a configuração mostrada na figura 3.4, na qual uma frente de onda incidente com vetores de onda que se propagam paralelamente uns aos outros e formam um ângulo θ com os planos (hkl) . A frente de onda refletida forma também um ângulo θ com os planos como pode ser visto na figura 3-4. A diferença de caminhos entre dois pares de ondas incidentes e difratados é dada por: $\Delta = d_{hkl} \sin \theta$. Somando a equação anterior com ela mesma é obtida a diferença de caminho

total. No caso da interferência construtiva a diferença de caminho total é definida pela relação $2\Delta = n\lambda$, sendo n um número inteiro e λ o comprimento de onda. Baseado no que foi escrito, a lei de Bragg é dada pela seguinte relação:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda. \quad (3.1)$$

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por intermédio da técnica de difração de raios X utilizando o difratômetro *D2 PHASER da Bruker* com radiação Cu K_α ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$) e geometria Bragg-Bretano do Instituto de Física “*Gleb Wataghin*” da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Todas as medidas foram feitas com as amostras na forma de pó do monocristal utilizando a configuração com intervalo angular variando entre 15° a 80° com passo contínuo de 0.02° em temperatura ambiente. A identificação de fase cristalina dos compostos intermetálicos estudados foi realizada pelo programa *X'Pert High Score Plus*. O refinamento Rietveld foi feito para todas as amostras utilizando o programa *DBWSTolls 2.4-Beta*.

3.3 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas realizadas nas amostras estudadas neste trabalho foram realizadas no magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) da Quantum Design MPMS SQUID-EverCool operado no modo DC e RSO pertencente ao Instituto de Física “*Gleb Wataghin*” da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Um magnetômetro SQUID é basicamente baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado usando as propriedades de supercondutividade para converter variações extremamente pequenas de fluxo magnético em tensão elétrica. Este equipamento nos permite obter medidas magnéticas com campo magnético de até 7 T e em um intervalo de temperatura de 2 a 800 K, quando equipado com o forno.

Neste trabalho foram feitas medidas de magnetização *FC* (do inglês *Field Cooled*) em função da temperatura no intervalo entre 2 e 300 K com campo magnético aplicado de 1 kOe. Além disso, foram também realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético em $T = 2$ K até campo máximo de 70 kOe nas direções paralelo e perpendicular ao eixo trigonal c .

3.4 Calor específico

A partir de uma medida de calor específico é possível extrair consideráveis informações sobre a rede assim como sobre as propriedades eletrônicas e magnéticas dos materiais. Particularmente para os metais em temperaturas muito menores do que a temperatura de Debye Θ_D é experimentado diretamente os níveis de energia eletrônicos e magnéticos de um material permitindo comparações entre teoria e experimento. O calor específico neste caso pode ser escrito pela soma das contribuições dos elétrons e dos fônons pela seguinte relação:

$$\frac{C}{T} = \gamma + \beta T^2. \quad (3.2)$$

As constantes β e γ variam de acordo com o material. O termo eletrônico γ é dominante em baixas temperaturas. Este termo é conhecido como parâmetro de Sommerfeld. Em alguns compostos metálicos os valores do calor específico dos elétrons de condução atingem valores altos, duas ou três ordens de grandeza acima do normal. Entre estes compostos conhecidos como férmions pesados estão o UPu_{13} , o CeAl_3 e o CeCu_2Si_2 . A explicação deste fenômeno vem da ideia de que a massa efetiva dos elétrons f nestes compostos atinge valores em torno de 100 vezes a massa do elétron devido a sobreposição entre as funções de onda dos elétrons f dos íons vizinhos.

As medidas de calor específico obtidas para esse trabalho foram realizadas por uma das opções de uma plataforma PPMS-9 (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design (QD) pertencentes ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -9 à 9 T com um sistema de controle de temperatura de alta-performance permitindo medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 1.9 à 350 K.

Esta opção mede o calor específico de um material em pressão constante $C_p = (dQ/dT)_p$ usando a técnica de relaxação térmica. Como utilizada em qualquer técnica que mede calor específico, a opção da QD controla o calor fornecido à amostra ou retirado da mesma enquanto monitora a mudança resultante na temperatura. Durante a medida, uma quantidade conhecida de calor é aplicada com potência constante durante um tempo fixo e então este período de aquecimento é seguido de um período de resfriamento de mesma duração.

As medidas de $C_p(T)$ feitas nas amostras estudadas foram obtidas utilizando valores de massa no intervalo entre 10 a 30 mg e no intervalo de temperatura de $2 \leq T \leq 150$ K, com campo com campo nulo e com campo magnético aplicado.

3.5 Ressonância de *Spin* Eletrônico (RSE)

Os experimentos de RPE foram realizados em Bruker ELEXSYS espectrômetro de banda-X, utilizando fluxo de gás de hélio $\sim 4 - 300$ K adaptado para uma cavidade TE₁₀₂ à temperatura ambiente. A fim de aumentar o sinal de RSE para relação de ruído, cristais em pó foram utilizados nas medidas de RPE.

O princípio de funcionamento de um espectrômetro de RPE é baseado na detecção da potência de micro-ondas absorvida em função do campo magnético. Uma radiação de micro-ondas é gerada em uma fonte que possui uma frequência bem definida. Após ser atenuada a radiação é levada até uma cavidade ressonante na qual está a amostra. A micro-onda refletida é então conduzida até um cristal detector (diodo). O sinal fornecido é uma função da potência pelo campo magnético aplicado com uma frequência fixa. A micro-ondas segue direcionada por um circulador para uma caixa ressonante. Por meio da impedância correta (ajustada por intermédio da abertura da íris) entre a cavidade e a guia de onda, não existe absorção de radiação fora do regime de ressonância. A micro-onda refletida da cavidade por sua vez será dirigida somente para o detector não sendo possível retornar a fonte de micro-onda [28]. A figura 3-5 mostra um aparato experimental típico de um espectrômetro de ressonância de *spin* eletrônico.

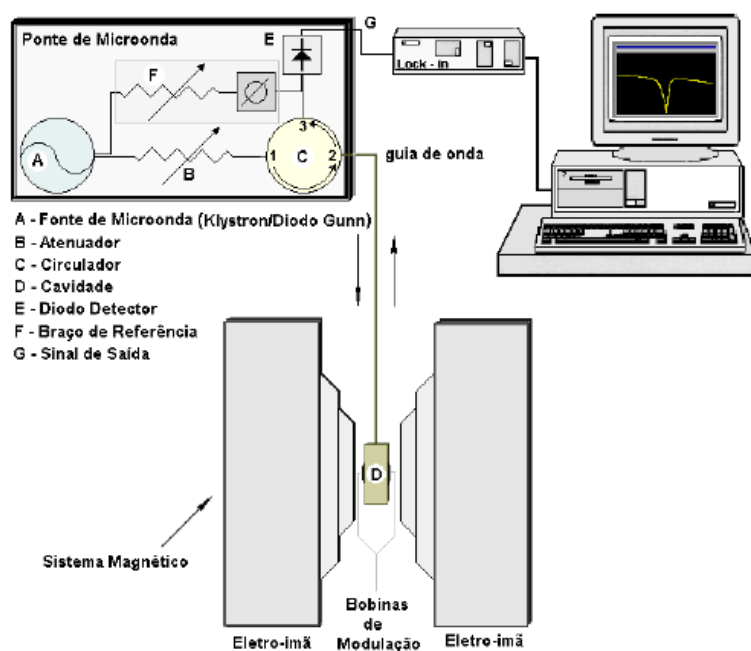


Figura 3-5 – Esquema experimental de um equipamento RSE. Obtida da referência [28].

4 Resultados e discussões

4.1 Ressonância de *Spin* Eletrônico do íon de Gd^{3+} no composto intermetálico $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.90$)

O estudo do efeito de diluição em sistemas magneticamente ordenados tem sido uma importante ferramenta para investigar os fenômenos químicos e físicos tais como percolação de correlações magnéticas e fases magneticamente ordenadas. Por exemplo, ele ajuda a entender a natureza das interações magnéticas de longo ou curto alcance em materiais ferro e/ou antiferromagnéticos. Na maioria dos casos, a diluição suprime o estado ordenado permitindo a observação de características importantes próximas as transições ferro e/ou antiferromagnéticas pois tais transições são reduzidas a zero com uma completa supressão do estado magneticamente ordenado.

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais de difração de raios X, magnetização em função da temperatura e calor específico dos compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ (para $0 \leq x \leq 0.90$). Estes resultados foram obtidos com o objetivo de investigar de maneira isolada os efeitos da interação RKKY entre os íons de Gd^{3+} [33–35]. A escolha destes compostos de Gd é justificada porque os íons de gadolínio são excelentes para explorar detalhes microscópicos sobre as interações entre os elétrons 4f e os elétrons de condução utilizando a técnica de ressonância de *spin* eletrônico (RSE).

A caracterização estrutural dos compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) foi feita por meio de medidas de difração de raios X em temperatura ambiente. A figura 4-1(a) mostra os padrões de difração de raios X das amostras na forma de pó assim como os respectivos ajustes obtidos utilizando o método de refinamento Rietveld (curva sólida vermelha) e a diferença entre os dados experimentais e os calculados (curva sólida azul). Como pode ser visto na figura 4-1(a), os ajustes estão em bom acordo com os dados experimentais visto que a diferença entre eles é praticamente uma curva linear constante. Além disso, de acordo com as análises todas as amostras contêm fase única identificada pelo padrão da literatura [*Crystallographic Open Database* (COD: 96-2010-0947)] representado pelas barras verticais na figura 4-1(a) com estrutura cristalina trigonal do tipo $ErNi_3Al_9$ e grupo espacial $R\bar{3}2$.

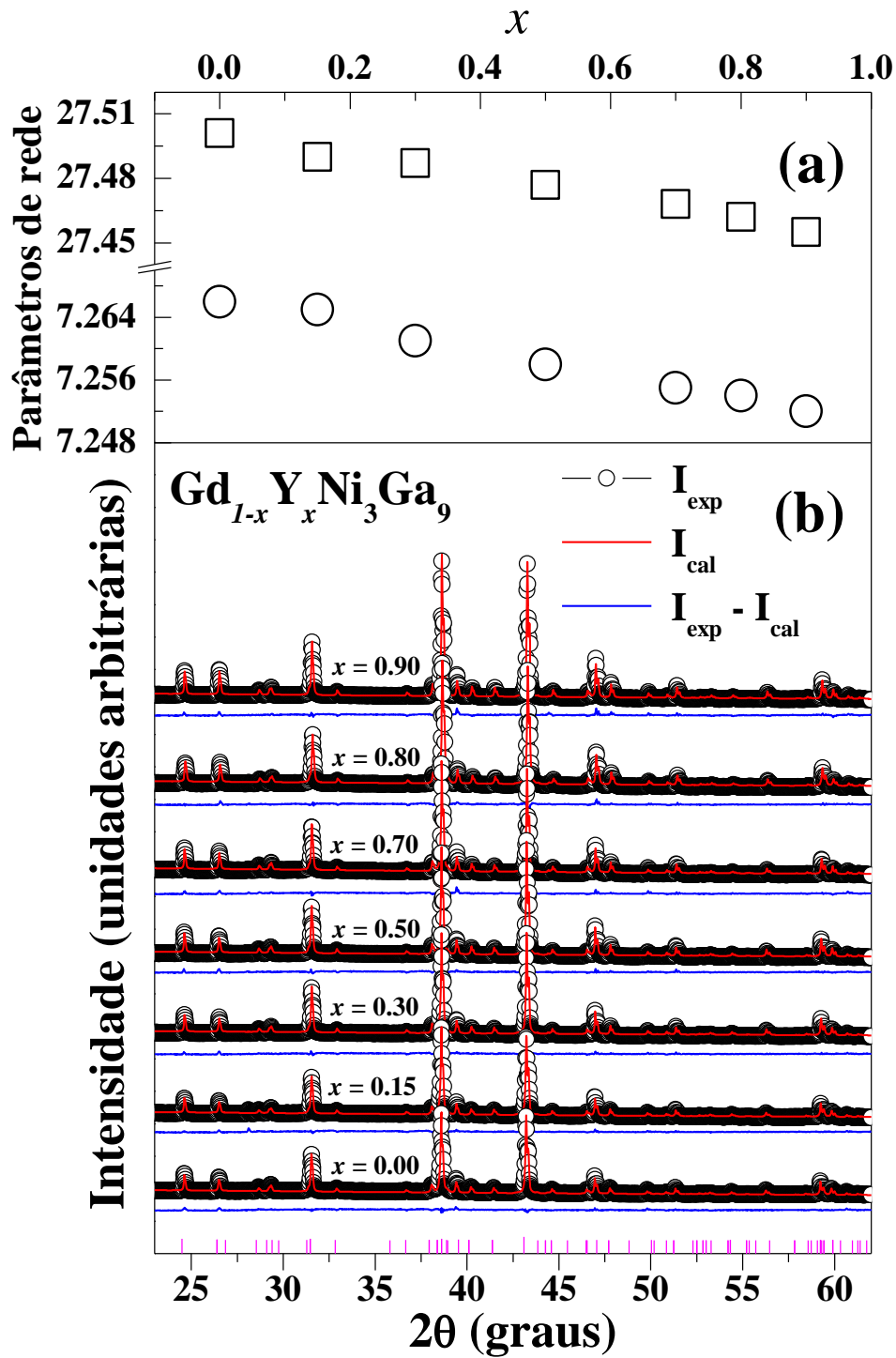


Figura 4-1. (a) Parâmetros de rede a (\circ) e c (\square) obtidos do refinamento Rietveld em função da concentração de ítrio representado por x e (b) Dados de difração de raios X (símbolos abertos), a curva sólida vermelha representa o ajuste obtido do refinamento Rietveld e a curva sólida azul é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste.

Na figura 4-1(a) é mostrado o comportamento dos parâmetros de rede $a = b$ e c em função da concentração do dopante x . Como pode ser notado, os parâmetros de rede

decrecem em função do aumento da dopagem que pode estar relacionado com a diferença entre os raios iônicos dos íons de Gd e de Y. Estes valores foram extraídos após as análises do refinamento Rietveld. A tabela 4-1 também mostra esses resultados, assim como os fatores de qualidade do refinamento Rietveld R_w , R_{wp} e χ^2 e o volume da célula unitária que estão de acordo com o que foi observado na figura 4-1(a). A redução dos parâmetros de rede resulta em uma contração do volume da célula unitária em função do aumento da dopagem de ítrio no sítio do gadolínio, como está apresentado na tabela 4.1.

Tabela 4-1- Parâmetros estruturais extraídos do refinamento Rietveld para as amostras $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$.

X	R_w (%)	R_{wp} (%)	χ^2(%)	$a = b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å³)
0.00	3.26	3.95	2.09	7.266(1)	27.501(5)	1257.39(7)
0.15	3.32	4.20	2.20	7.263(1)	27.490(5)	1255.26(7)
0.30	3.15	3.85	2.08	7.261(1)	27.487(4)	1255.52(6)
0.50	3.31	4.01	2.17	7.258(1)	27.477(4)	1252.08(6)
0.70	3.68	4.55	2.39	7.255(1)	27.462(4)	1251.49(6)
0.80	3.33	4.04	2.21	7.254(1)	27.4616(4)	1251.44(3)
0.90	3.87	4.89	2.63	7.255(1)	27.455(4)	1250.83(8)

O comportamento magnético macroscópico dos compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) foi investigado por intermédio de medidas de magnetização em função da temperatura e da magnetização em função do campo magnético aplicado em baixa temperatura realizadas nas amostras na forma de pó. Os efeitos de campo elétrico cristalino podem ser desprezados no tratamento dos dados magnéticos destes compostos de Gd. Dessa forma, as medidas magnéticas obtidas não dependem da direção de aplicação do campo magnético. A figura 4-2 mostra a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética, $\chi(T)$, dos compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) com campo magnético aplicado de 1 kOe. Além disso, no destaque da figura 4-2 são mostradas as curvas dos inversos das susceptibilidades magnéticas e os respectivos ajustes utilizando a lei de Curie-Weiss (curva sólida azul). De acordo com os dados de $\chi(T)$, estes compostos apresentam ordenamento antiferromagnético para $x \leq 0.50$.

As amostras com concentrações de ítrio maiores ou igual a $x = 0.70$ apresentam um comportamento característico de sistemas paramagnéticos com ausência de temperatura de transição magnética. Desses resultados foram realizados ajustes utilizando a lei de Curie – Weiss (nas curvas dos inversos das susceptibilidades magnéticas) no

intervalo de temperatura acima de $T = 100$ K os quais são mostrados no destaque da figura 4-2.

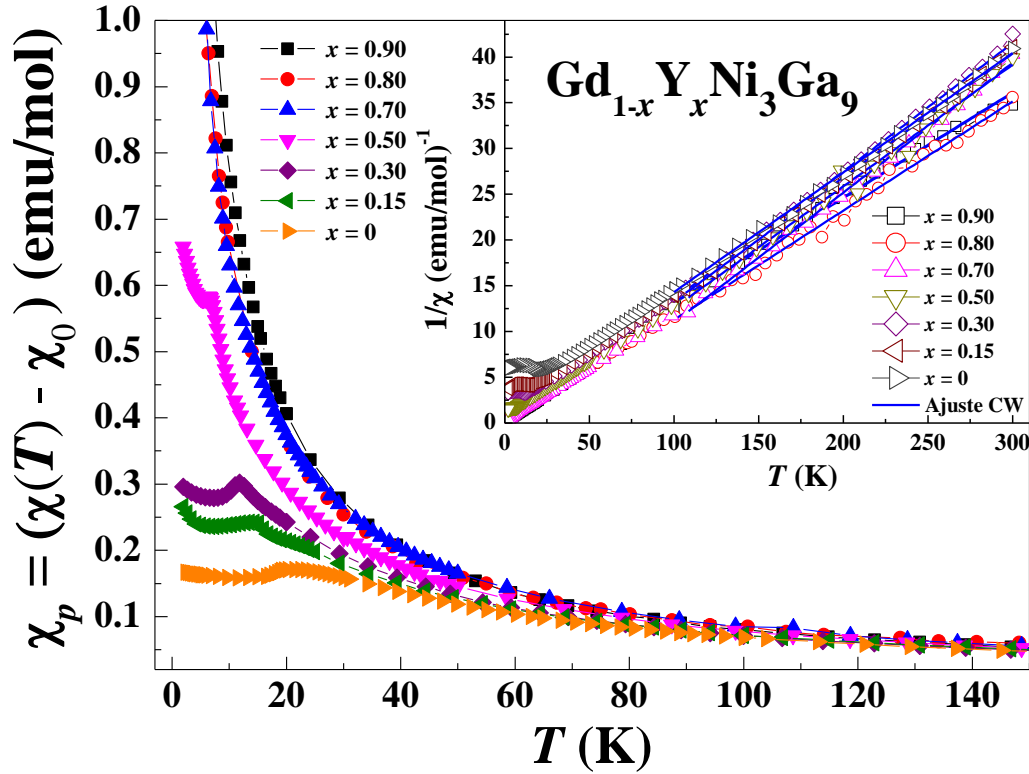


Figura 4-2 Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura das amostras $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) medidas com campo magnético aplicado $H = 1$ kOe, na qual $\chi_p(T)$ é a susceptibilidade dependente de T e χ_0 é a susceptibilidade independente de T . No destaque: curvas do inverso da $\chi(T)$ e os respectivos ajuste Curie – Weiss (CW).

Os dados extraídos destes ajustes estão listados na tabela 4-2. Os valores do momento magnético efetivo dos compostos estudados estão de acordo com o valor teórico esperado para o íon de Gd^{3+} . As temperaturas paramagnéticas θ_{CW} são negativas e decrescem em função do aumento da concentração de ítrio nas amostras $x \leq 0.50$. Estes valores negativos são devido ao ordenamento antiferromagnético presentes nestes compostos. A temperatura de Néel também diminui (sendo que para GdNi_3Ga_9 , $T_N = 19.2$ K) com o aumento da concentração do dopante sendo que para amostras mais diluídas não se observa mais temperatura de transição magnética como evidenciado na figura 4-2 e também apresentado na tabela 4-2. O parâmetro f (mostrado na tabela 4-2) representa a razão entre as temperaturas paramagnéticas de Curie e as temperaturas de Néel. Como

pode ser notado para as amostras que possuem ordenamento antiferromagnético, este parâmetro possui valores menores que um descartando, assim possíveis efeitos de frustração magnética nestes compostos.

Tabela 4-2 – Dados magnéticos obtidos por meio dos ajustes usando a lei de Curie-Weiss para os compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$.

x	$\chi_0(\text{emu/mol})$	$\mu_{eff}(\mu_B)$	$\Theta_{CW}(\text{K})$	$T_N(\text{K})$	F
0	0.0012	8	-17.2	19.2	0.895
0.15	0.0163	8	-12.3	15.5	0.793
0.30	1.5×10^{-4}	8	-10.2	11.8	0.864
0.50	8.5×10^{-4}	8	-4.5	6.5	0.692
0.70	0.0036	8	2.7	0	-
0.80	-0.0017	8	0.03	0	-
0.90	-0.0139	8	0.8	0	-

A figura 4-3 mostra o comportamento da temperatura de Néel e da temperatura paramagnética de Curie em função da concentração x de ítrio nos compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$). Foi realizado uma extrapolação linear usando a derivada dT_N/dx que permitiu obter uma concentração crítica que é consistente com a percolação limite de uma rede magnética de Heisenberg tridimensional que é próximo de 15% de diluição dos sítios magnéticos [10, 36–38].

A contribuição magnética do calor específico (C_{mag}) dos compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ no intervalo de temperatura $2 \leq T \leq 50$ K sem campo magnético aplicado ($H = 0$) é mostrada na figura 4-4. Com o objetivo de obter a contribuição magnética do calor específico de cada composto foi subtraída a contribuição dos fônons do calor específico total utilizando o calor específico do composto não magnético YNi_3Ga_9 . Os picos observados no calor específico de cada composto da série $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) indica a temperatura de transição antiferromagnética correspondente a temperatura de Néel. Como pode ser notado existe uma queda dos valores de T_N com o aumento da concentração concordando com o que foi observado nos dados de susceptibilidade magnética.

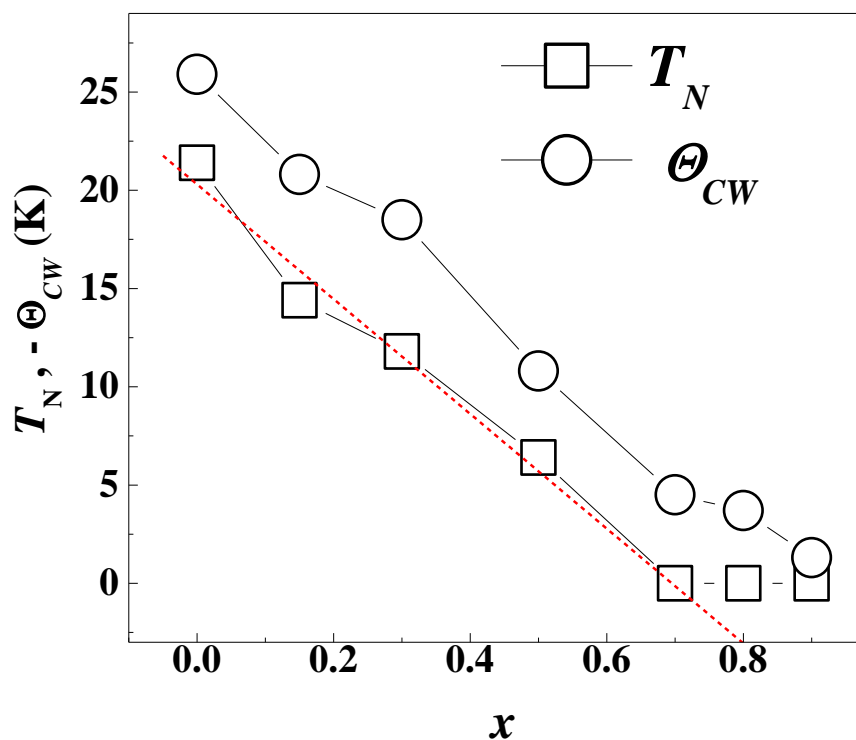


Figura 4-3 – Comportamento da temperatura de Néel e da temperatura paramagnética de Curie em função da concentração de ítrio do composto $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$.

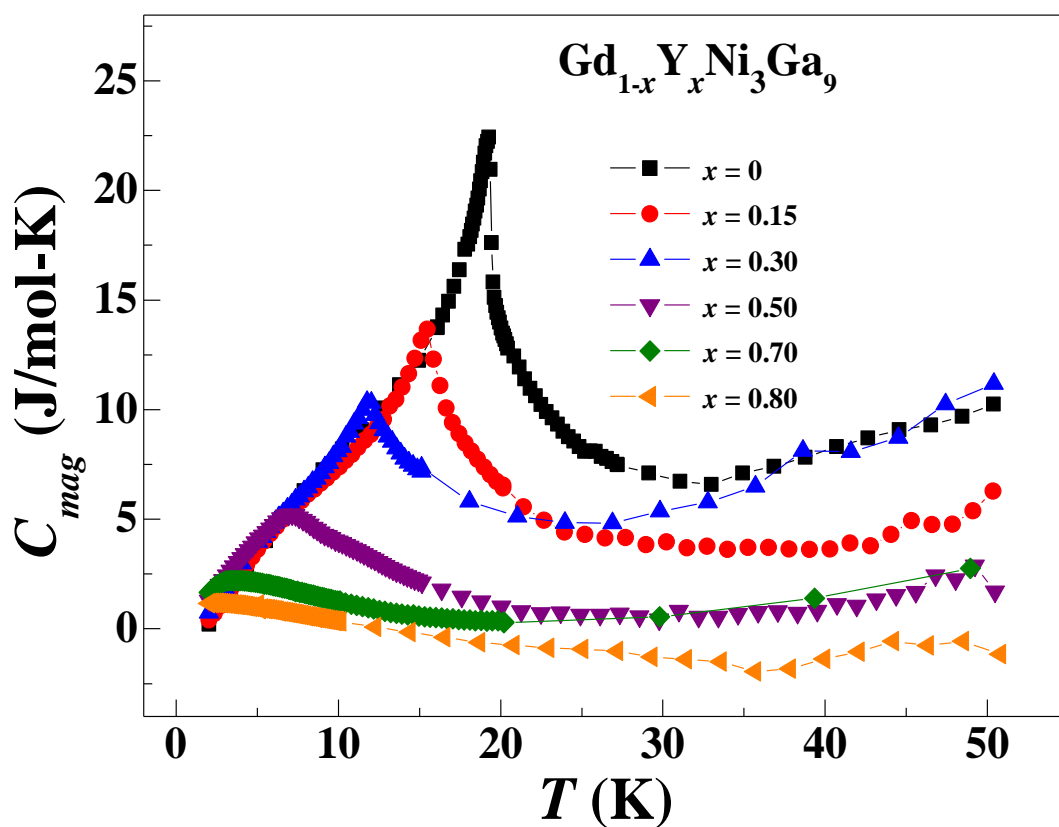


Figura 4-4 – Contribuição magnética do calor específico no intervalo de temperatura entre $2 \leq T \leq 50$ K sem campo magnético aplicado para os compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$).

A figura 4-5 mostra os dados de C_p/T do composto YNi_3Ga_9 que cresce linearmente com T^2 . A linha sólida representa o melhor ajuste usando a função $C_p/T = \gamma + \beta T^2$ (equação 3.2 – seção 3.4) que forneceu os seguintes valores $\gamma = 6.5(6) \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ e $\beta = 1.1(2) \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^4$. A partir do parâmetro de Sommerfeld pode ser obtida a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi $\eta(E_F)$ do composto YNi_3Ga_9 por meio da relação: $\gamma = (2/3)\pi k^2 \eta(E_F)$ da teoria do gás de Fermi dos elétrons de condução. A susceptibilidade dos *spins* eletrônicos também pode ser estimada conhecendo o valor da densidade de estados do composto YNi_3Ga_9 . Este valor está em boa concordância com a susceptibilidade independente da temperatura medidas em alta temperatura (susceptibilidade de Pauli) para todos os compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$).

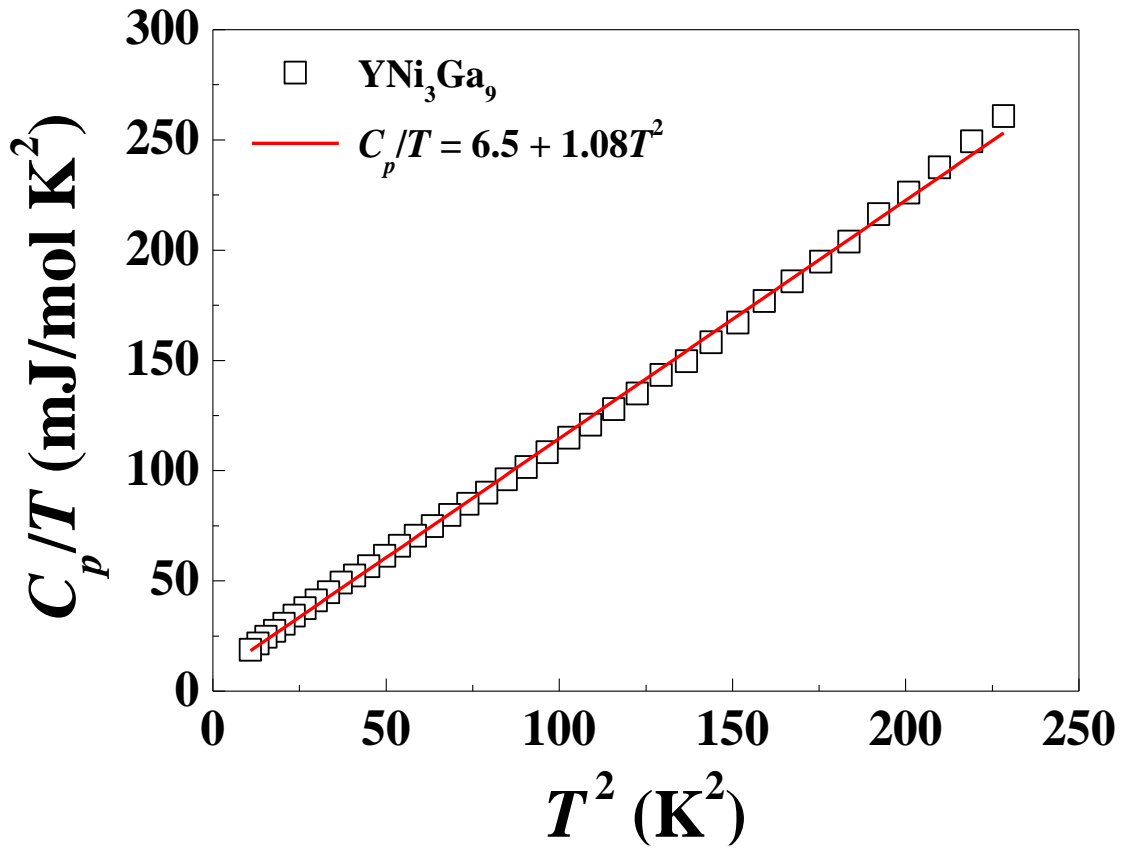


Figura 4-5 – Dependência com T^2 do C_p/T do composto não magnético YNi_3Ga_9 . A linha sólida representa o melhor ajuste dos dados usando a função $C_p/T = \gamma + \beta T^2$.

A figura 4-6 apresenta a evolução com a concentração dos espectros de ressonância de *spin* eletrônico do íons de Gd^{3+} dos compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) na banda X ($f \approx 9.45 \text{ GHz}$) medidos em (a) $T = 15 \text{ K}$, para $x = 0.90$; e (b) $T \approx 50 \text{ K}$,

para o intervalo de concentração de ítrio $0.0 \leq x \leq 0.80$. Os espectros de RSE foram ajustados utilizando a forma de linha Dysoniana (linha sólida vermelha). Estas formas de linha são característicos de momentos magnéticos localizados em uma matriz metálica com *skin depth* muito menor do que as partículas da amostra.

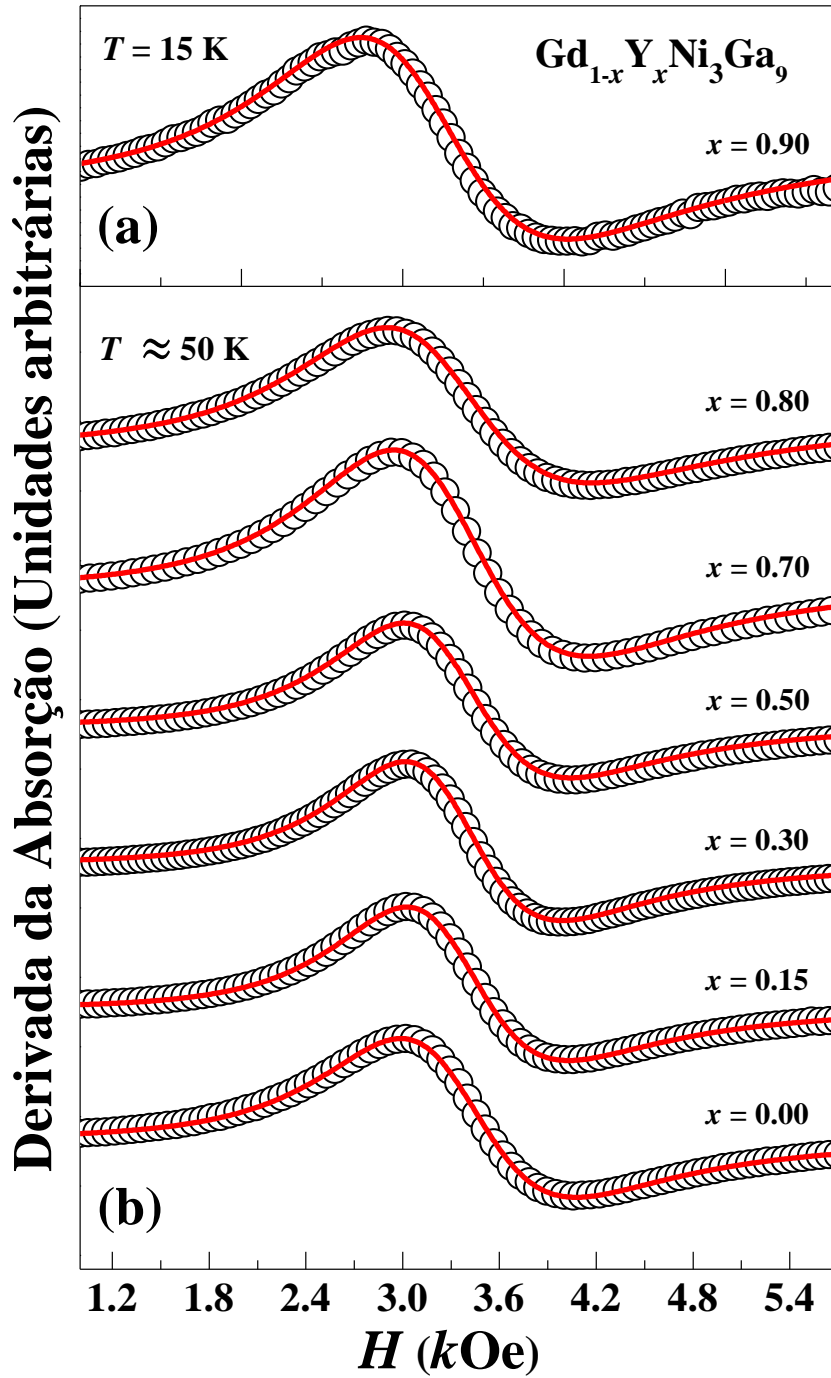


Figura 4-6 – Evolução do espectro de RSE com a concentração de ítrio dos compostos $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) medidos em (a) $T = 15$ K, para $x = 0.90$; e (b) $T \approx 50$ K para $0.0 \leq x \leq 0.80$. A linha sólida vermelha representa o melhor ajuste usando a forma de linha Dysoniana.

A figura 4-7 mostra a dependência com a temperatura da largura de linha de RSE dos íons de Gd^{3+} das amostras dos compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$). O alargamento térmico da largura da linha foi ajustado usando o comportamento linear, $\Delta H = a + bT$ (linha sólida vermelha), no intervalo de temperatura de $50 < T < 300$ K para o range de concentração de ítrio de $0 \leq x \leq 0.80$ e $10 < T < 45$ K para $x = 0.90$ das amostras. O destaque da figura 4-7 mostra o comportamento da largura residual a . Como pode ser notado, o parâmetro a comporta-se aproximadamente de forma independente da concentração x de ítrio indicando que a dopagem não gera uma forte desordem nos compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$. Contudo, os coeficientes angulares ($b = \Delta H/\Delta T$) são dependentes da concentração de ítrio no sistema.

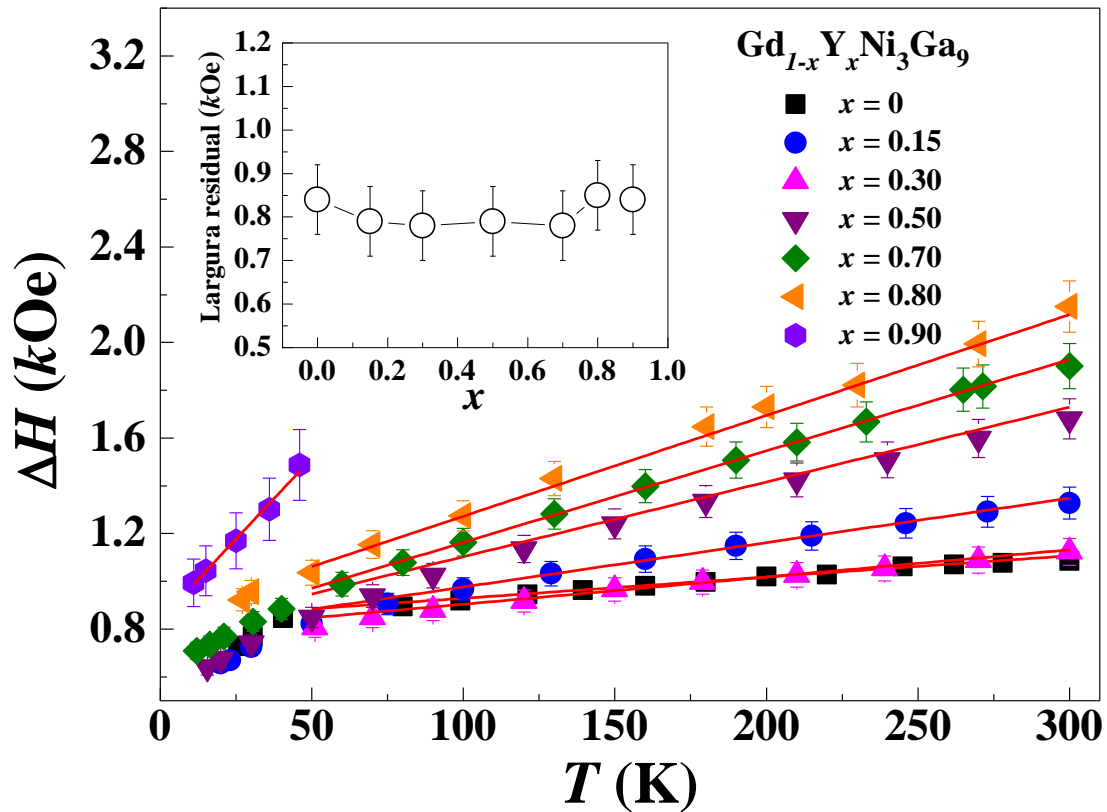


Figura 4-7 – Dependência com a temperatura da largura da linha de RSE para amostras $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$). A linha sólida vermelha representa o melhor ajuste linear $\Delta H = a + bT$. No destaque é mostrado o comportamento da largura residual em função da concentração de ítrio.

Os parâmetros extraídos dos ajustes estão listados na tabela 4-3. Além da largura de linha residual e do coeficiente angular também foram calculados os valores de g para

íon de Gd^{3+} nestes compostos. Os valores de g foram obtidos utilizando a relação $g_{eff} = \hbar\omega_0/\mu_B H_0$ (condição de ressonância). Por intermédio da tabela fica ainda mais evidente a dependência do coeficiente angular $b = \Delta H/\Delta T$ com a concentração do dopante que varia entre 0.89 a 13.5 G/K para a amostra mais diluída. Por outro lado, a largura da linha residual não apresenta dependência com a concentração como já explicado anteriormente.

Tabela 4-3 – Parâmetros experimentais extraídos dos dados de RSE.

x	a (G)	b (G/K)	G
0.00	830(30)	0.89	2.00(1)
0.15	780(30)	1.89	2.01(2)
0.30	760(30)	1.25	2.00(2)
0.50	730(30)	3.25	2.00(2)
0.70	780(30)	3.80	2.01(2)
0.80	820(30)	4.46	2.02(2)
0.90	840(30)	13.5	2.117(2)

Acima de $T = 50$ K o sinal de ressonância de *spin* eletrônico consiste em uma forma de linha Dysoniana com valores de g aproximadamente independente da temperatura que é atribuída aos íons de Gd^{3+} em ambiente metálico. Para as amostras com concentrações no intervalo de $0.0 \leq x \leq 0.80$ a dependência linear da largura de linha de RSE com a temperatura observada indica um mecanismo de relaxação do tipo *Korringa* [39,40] para a faixa de temperatura $50 < T < 300$ K, que é fortemente dependente da concentração. O processo de relação *Korringa* possui importante influência para largura da linha de RSE. Este tipo de mecanismo envolve a transferência de magnetização do momento magnético local para a rede via elétron de condução. Por outro lado, em amostras bem concentradas é possível que ocorra a transferência de magnetização do elétron de condução de volta para o momento local.

Contudo, a resposta de RSE em uma matriz metálica com momentos magnéticos altamente diluídas pode fornecer informações valiosas sobre a constante de troca J_{f-ce} resultante da interação entre o momento magnético local com elétrons $4f$ e os elétrons de condução $c-e$. No tratamento mais simples da interação de troca $J_{f-ce}\mathbf{S}\cdot\mathbf{s}$, entre o *spin* dos

momentos localizados dos elétrons $4f$ (S) dos íons de Gd^{3+} e os *spins* dos elétrons de condução $c-e$ (s) na matriz metálica, o deslocamento Δg (*Knight shift*) e o alargamento térmico da largura de linha (taxa *Korringa*), quando os efeitos “*bottleneck*” e *dinâmico* não estão presentes, pode ser escrito como [41–43]:

$$\Delta g = J_{f-ce}(0)\eta(E_F); \quad (4.1)$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{k\pi}{g_i\mu_B} J_{f-ce}^2(\mathbf{q})\eta^2(E_F). \quad (4.2)$$

Nas equações 4.1 e 4.2, J_{f-ce} é a constante de troca efetiva entre os momentos locais dos íons de Gd^{3+} e os elétrons de condução $c-e$ na ausência de transferência de momento $c-e$, $\eta(E_F)$ é a densidade de estados para uma direção do *spin* na superfície de Fermi (“*bare*”), k é a constante de Boltzmann, μ_B é o magnéton de Bohr, e g_i é o fator g iônico medido em isolantes (com valor igual a $g = 1.993(2)$) [44].

Devido ao efeito “*bottleneck*” presente nos compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (para $x \leq 0.80$) não é possível prever com precisão os valores experimentais dos deslocamentos Δg – equação 4.1) relacionados aos valores de g dos íons de Gd^{3+} em isolantes $g = 1.993(2)$ [44], especialmente porque os valores de g dos íons de Gd^{3+} medidos nestes compostos estão próximos a 2.0 (ver tabela 4-3). A observação do efeito “*bottleneck*” foi visto de acordo com a evolução da largura de linha de RSE com a concentração (para $x < 0.90$) no intervalo de temperatura em que a taxa *Korringa* foi avaliada.

No entanto, para a amostra mais diluída ($x = 0.90$), foi possível determinar o deslocamento g (Δg) no mesmo intervalo de temperatura em que a relaxação *Korringa* foi observada. Como pode ser notado, esta concentração é maior do que a concentração crítica ($x \approx 0.85$) na qual ocorre a percolação limite observada no conjunto de amostras estudadas em ambas temperaturas T_N e Θ_{CW} , e nos dados de ressonância de *spin* eletrônico em função da temperatura. Dessa forma, efeitos de interação *spin-spin* dos íons de Gd^{3+} são desprezados.

Devido ao intenso alargamento térmico no regime *unbottleneck* no intervalo de temperatura medido não foi possível estudar a ressonância dos íons de Gd^{3+} em amostra com concentrações $x > 0.90$. Diante disso, a melhor alternativa foi analisar a amostra crescida com $x = 0.90$ como no regime *unbottleneck*. Assim, utilizando o tratamento mais

simples da interação de troca quando correlações elétron-elétron [45,46] e que a constante de troca dependente do vetor de onda \mathbf{q} , não são levados em consideração nas análises dos dados de RSE, a taxa de relaxação *Korringa* segue a seguinte equação:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{k\pi}{g_i\mu_B} (\Delta g)^2. \quad (4.3)$$

O deslocamento g dos íons de Gd^{3+} para a amostra mais diluída ($x = 0.90$) foi calculado pela diferença entre o valor de g medido (mostrado na tabela 4-3) e o valor g dos íons de Gd^{3+} em isolantes $g = 1.993(2)$ [44] resultando em $\Delta g = 0.124(4)$. Este valor foi utilizado para calcular a taxa *Korringa* usando a equação 4.3 obtendo o valor correspondente de $d(\Delta H)/dT = 570(40)$ Oe/K para a amostra $\text{Gd}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$. Contudo, este valor calculado é muito maior do que o valor experimental ($b = 13.5(4)$ Oe/K - ver a tabela 4-3). Portanto, foi concluído que as aproximações das equações 4.1 e 4.2 não são válidas para este composto, e correlações elétron-elétron de condução e interação de troca dependente de \mathbf{q} , $J_{f-ce}(\mathbf{q})$ que uma função transformada de Fourier da variável espacial devem ser consideradas na análise dos dados de ressonância de *spin* eletrônico. Nas análises dos dados de RSE da amostra $\text{Gd}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ foram considerados a contribuição de uma única banda dos elétrons de condução *c-e*, devido ao alargamento térmico da largura de linha foi menor do que o esperado para o deslocamento g [47,48].

A partir da contribuição eletrônica do calor específico do composto YNi_3Ga_9 , como foi mencionado anteriormente, foi obtido o valor $\gamma = 6.5(6)$ mJ/mol·K². De acordo com o modelo de gás livre dos elétrons de condução *c-e* para YNi_3Ga_9 dado pela relação $\gamma = (2/3)\pi k^2 \eta(E_F)$ (com $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ m² kg/s² K) foi calculada a densidade de estados no nível de Fermi igual a $\eta(E_F) = 1.35(2)$ estados/eV mol *spin*. Para esta densidade, a susceptibilidade eletrônica de *spin* obtida foi igual a $\chi \approx 0.000107$ emu/FU. Este valor calculado para a amostra YNi_3Ga_9 está de acordo com as susceptibilidades de Pauli dos elétrons de condução dos compostos $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (com $0.0 \leq x \leq 0.90$). Portanto, as correlações elétron-elétron não são importantes no composto $\text{Gd}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$.

Como foi dito anteriormente, para as análises dos dados de ressonância de *spin* eletrônico da amostra mais diluída (ou seja, $\text{Gd}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$) utilizando as equações 4.1 e 4.2 é necessário levar em consideração a dependência com o vetor de onda da interação de troca e assim as constantes de troca devem tomar as seguintes formas:

$$\Delta g = J_{f-ce}(\mathbf{0})\eta(E_F); \quad (4.4)$$

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \frac{k\pi}{g_i\mu_B} \langle J_{f-ce}^2(\mathbf{q}) \rangle \eta^2(E_F). \quad (4.5)$$

No sítio do Gd^{3+} , o deslocamento g (equação 4.4) surge devido a polarização dos elétrons de condução ($\mathbf{q} = 0$) e a taxa de relaxação *Korringa* (equação 4.5) da transferência de momento média também dos elétrons de condução sobre a superfície de Fermi ($0 \leq \mathbf{q} \leq 2k_F$, sendo k_F o raio da superfície de Fermi). Com os valores da densidade de estados ($\eta(E_F) = 1.35(2)$ estados/eV mol *spin*), a taxa de alargamento térmico de linha *Korringa* ($b = 13.5(4)$ Oe/K) e o deslocamento g ($\Delta g = 0.124(4)$) foram calculadas a constante de troca resultante da interação de troca entre os momentos localizados dos elétrons $4f$ dos íons de Gd^{3+} e os elétrons de condução no composto $\text{Gd}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ sendo $J_{f-ce}(0) = 90(10)$ meV e $\langle J_{f-ce}^2(\mathbf{q}) \rangle^{1/2} = 18(2)$ meV. É importante dizer que devido ao grande alargamento térmico da linha de RSE que foi discutido acima não foi possível observar o sinal de ressonância de *spin* eletrônico em amostras com concentrações acima de 90% de ítrio. Por isso, o limite do regime “*unbottleneck*” da taxa *Korringa* com valores independentes da concentração não pôde ser determinado. Portanto, as constantes de troca obtidas devem tomadas em limites inferiores.

Enfim, as análises dos dados estruturais mostraram que os efeitos da substituição de gadolínio pelo ítrio geraram a redução dos parâmetros de rede e também a contração da célula unitária. Além disso, a susceptibilidade magnética em função da temperatura e o calor específico exibiram os efeitos da diluição magnética por meio do decréscimo das temperaturas de Néel com o aumento da concentração de ítrio. O comportamento da T_N em função decresce extrapolando em zero em $x_c \approx 0.80$. A dependência com a temperatura do RSE do Gd^{3+} para $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ apresenta linha única com valores de g aproximadamente independentes da temperatura. Além disso, foi observado que a taxa relaxação *Korringa*, $\Delta H/\Delta T \approx 13.5(4)$ Oe/K e $\Delta g = 0.124(4)$ para a amostra mais diluída ($x = 0.90$). A constante de troca resultante da interação de troca entre os momentos localizados de Gd^{3+} e dos elétrons de condução (para $\text{Gd}_{0.10}\text{Y}_{0.90}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$) são $J_{f-ce}(0) = 90(10)$ meV e $\langle J_{f-ce}^2(\mathbf{q}) \rangle^{1/2} = 18(2)$ meV que deve ser levado como limite inferior para estes parâmetros na série.

4.2 Compostos Intermetálicos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er)

Os resultados que serão apresentados nesta seção tem o enfoque no estudo da interação RKKY e no campo elétrico cristalino em função da dopagem com ítrio nos compostos $TRNi_3Ga_9$ (com $TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) mediante ajuste dos dados macroscópicos de susceptibilidade magnética, magnetização em função do campo magnético e calor específico utilizando um modelo de campo médio.

4.2.1 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural do conjunto de amostras $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Dy, Tb, Ho$ e Er) com concentrações $x = 0.15$ e 0.30 de ítrio foi realizada por intermédio de medidas de difração de raios X (DRX) em temperatura ambiente e com as amostras na forma de pó. As análises dos dados de DRX foram feitas por meio do refinamento Rietveld para todas amostras. De acordo com estas análises foi observado que todas as amostras apresentam a fase desejada identificada pelo padrão com estrutura isomorfa do tipo $ErNi_3Al_9$ [*Crystallographic Open Database* (COD: 96-2010-0947)] com simetria trigonal e grupo espacial $R\bar{3}2$. A Figura 4.8 mostra os padrões de difração de raios X das amostras de $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ (para $TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) com $x = 0.15$ e 0.30 . Nesta figura, os dados experimentais são representados pelos símbolos abertos, os refinamentos Rietveld são as curvas sólidas vermelhas e as barras verticais representam o padrão cristalográfico utilizado para identificação da fase cristalina presente na amostra com referência do banco de dados cristalográfico [*Crystallographic Open Database* (COD: 96-2010-0947)]. Além disso, a figura 4.8 mostra as diferenças entre os dados experimentais e os calculados que estão descritas pela curva sólida azul.

Como pode ser notado na figura 4-8, os padrões calculados estão em bom acordo com os dados experimentais visto que a diferença entre eles é praticamente uma reta constante. Além disso, os fatores de qualidade extraídos do refinamento Rietveld comprovam a boa qualidade dos ajustes (ver tabela 4-4). Apenas as amostras de Ho com $x = 0.15$ e 0.30 apresentaram valores dos fatores de qualidade alto. Isso ocorreu possivelmente devido ao excesso de fluxo de Ga que permanece nas superfícies dos cristais, o qual não foi considerado nos ajustes.

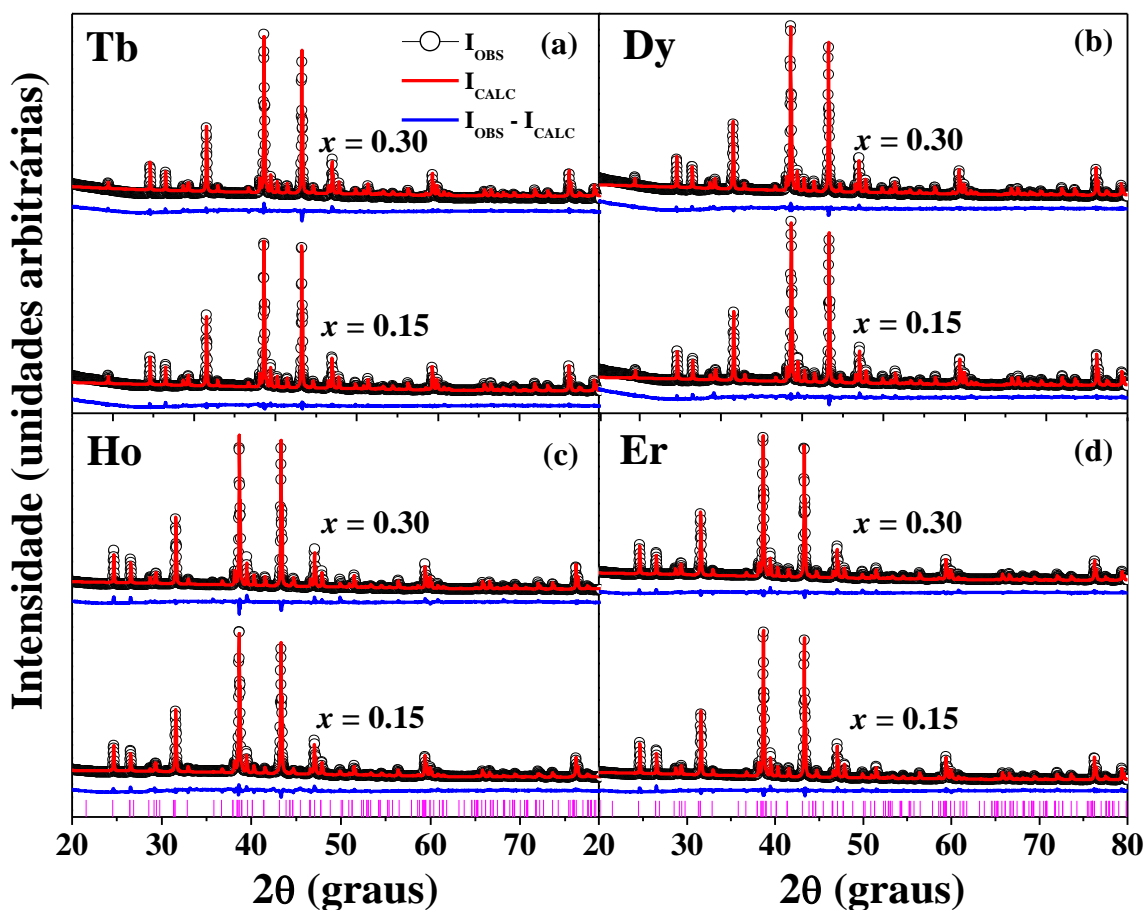


Figura 4-8 – Padrões de difração de raios X (experimentais -○-) e calculados (em vermelho) dos compostos de $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) para $x = 0.15$ e 0.30 , e a diferença entre os dados experimentais e o ajuste (em azul).

Tabela 4-4 Dados estruturais obtidos via análise Rietveld dos padrões de difração de raios para as amostras $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ com $TR = Dy, Ho, Er$ e Tb . *Dados obtidos da referência [15].

TR	x	R_w (%)	R_{wp} (%)	χ^2	$a = b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a
Tb	0.00*	3.09	4.20	1.28	7.2529(4)	27.4553(3)	1250.8(1)	3.7854(2)
	0.15	2.32	2.80	2.79	7.2541(1)	27.4632(4)	1251.58(3)	3.7859(8)
	0.30	2.21	2.71	2.74	7.2525(1)	27.4553(4)	1250.66(3)	3.7856(8)
Dy	0.00*	3.08	4.10	1.20	7.2449(4)	27.4349(3)	1247.1(1)	3.7868(2)
	0.15	2.09	2.79	2.90	7.2465(1)	27.4378(5)	1247.78(4)	3.7864(1)
	0.30	1.81	2.26	2.26	7.2484(1)	27.4442(5)	1248.72(3)	3.7862(1)
Ho	0.00*	4.23	5.95	1.78	7.2391(4)	27.4145(2)	1244.2(1)	3.7870(2)
	0.15	3.34	4.28	4.19	7.2417(2)	27.4222(9)	1245.40(6)	3.7867(1)
	0.30	2.71	3.51	3.31	7.2433(9)	27.4245(4)	1246.06(3)	3.7862(5)
Er	0.00*	4.42	6.18	1.76	7.2332(4)	27.3932(3)	1241.2(1)	3.7871(7)
	0.15	2.36	3.08	2.98	7.2403(1)	27.4170(5)	1244.77(3)	3.7867(8)
	0.30	2.15	2.72	2.63	7.2430(1)	27.4254(4)	1246.02(3)	3.7865(8)

Os parâmetros de rede, volume da célula unitária obtidos a partir do refinamento Rietveld e a razão c/a também estão mostrados na tabela 4-4 para todas as amostras inclusive para as amostras puras cujas informações foram retiradas da referência [15].

4.2.2 Caracterização Magnética

As figuras 4-9 (a) – (c) mostram a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética dos compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ (com $x = 0.0$ [15], 0.15 e 0.30) para $TR = Tb, Ho$ e Er com campo magnético aplicado de $H = 1$ kOe. Estas medidas foram realizadas aplicando o campo magnéticos paralelo e perpendicular ao eixo cristalográfico c .

Estes compostos apresentam ordenamento antiferromagnético com temperaturas de Néel que variam entre $3.0 \leq T_N \leq 17.1$ K (ver tabela 4-5). Estes valores foram obtidos do máximo das curvas de $\chi(T)$. Como pode ser notado, as temperaturas de transição de Néel são sensíveis ao efeito da diluição magnética uma vez que os seus valores diminuem em função do aumento da dopagem com ítrio. Isto pode estar relacionada ao enfraquecimento das interações magnéticas de troca entre os íons magnéticos terra rara em cada composto. Isto ocorre porque a resposta magnética nessa série de compostos está ligada aos íons de terra rara uma vez que os íons do metal de transição Ni^{3+} não contribuem magneticamente [17]. Os efeitos da diluição magnética ainda são mais pronunciados nas amostras de Ho e Er com $x = 0.30$ nas quais as temperaturas de Néel são muito pequenas.

Por meio das curvas de $\chi(T)$ pode ser observado que os compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ para $TR = Tb, Ho$ e Dy (ver subseção 4.2.3) e $x = 0.15$ e 0.30 possuem eixo de fácil magnetização ao longo do plano ab . Isto fica evidente ao ser notado que χ_{\perp} é muito maior que χ_{\parallel} próximo a $T = T_N$, assim como χ_{\perp} decresce rapidamente abaixo de T_N enquanto χ_{\parallel} mantém-se quase constante neste intervalo de temperatura. Enquanto que para $Er_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($x = 0.15$ e 0.30) o eixo de fácil magnetização é definido como sendo paralelo ao eixo c . Estas observações confirmam o que havia sido visto para os compostos não dopados $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) [15]. Os valores das razões $\chi_{fácil}/\chi_{difícil}$ em $T = T_N$ revelam os fortes efeitos de campo elétrico cristalino nos compostos $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er).

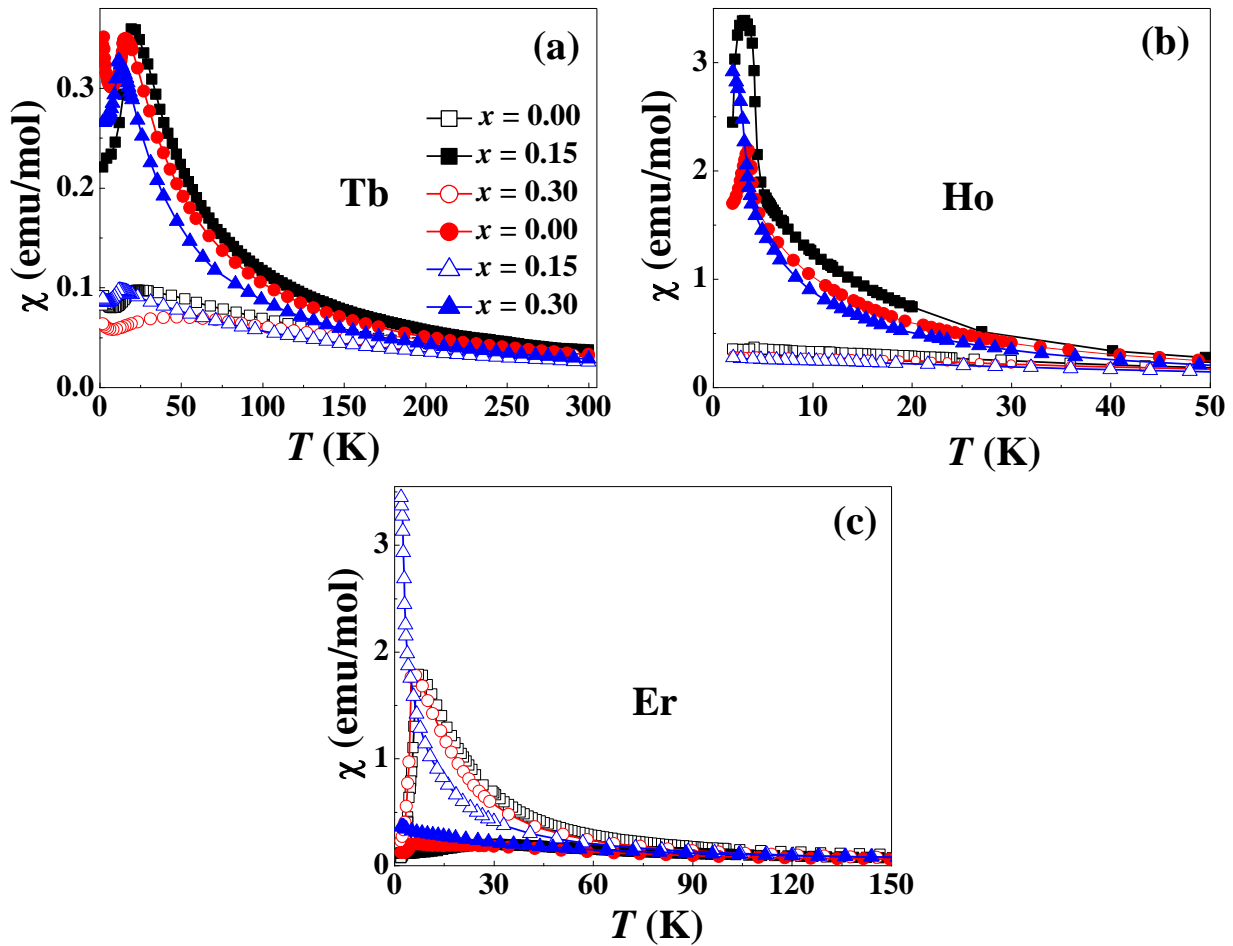


Figura 4-9 – Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura. Os símbolos abertos representam os dados de $\chi(T)$ na direção paralela ao eixo c e os símbolos fechados os dados de $\chi(T)$ na direção perpendicular ao eixo c dos compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.30$) com campo magnético $H = 1$ kOe: (a) Tb, (b) Ho e (c) Er.

A figura 4-9(a) mostra as curvas de $\chi(T)$ das amostras $Tb_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($x = 0.0$ [15], 0.15 e 0.30) que apresentam comportamento bastante sistemático com evidente redução das temperaturas de transição em função do aumento da concentração de ítrio nestes compostos.

O efeito da diluição magnética foi ainda mais fortemente evidenciado para os íons terra rara $TR = Ho$ e Er como pode ser notada nas figuras 4-9(b) e 4-9(c), respectivamente. As temperaturas de ordenamento antiferromagnético são reduzidas com o aumento da substituição dos íons magnéticos dos íons terra rara pelos íons não magnéticos de ítrio. Para as concentrações nominais $x = 0.30$ as temperaturas de Néel são quase suprimidas para ambos terra raras.

Tabela 4-5 Dados extraídos das medidas de susceptibilidade magnética dos compostos de $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ sendo TR = Tb, Dy, Ho e Er ($x = 0.00, 0.15$ e 0.30).

Amostra	x	T_N (K)	μ_{eff} (μ_B)	Θ (K)	$\Theta_{ c}$ (K)	$\Theta_{\perp c}$ (K)	$\chi_{fácil}/\chi_{difícil}$
	Amostras em forma de pó			Monocristais			
TbNi₃Ga₉	0.00	17.1	9.7(3)	-7.6	-51.9	13.0	3.7
Tb_{0.85}Y_{0.15}Ni₃Ga₉	0.18	15.9	9.3(3)	-12.4	-105.0	11.1	5.7
Tb_{0.70}Y_{0.30}Ni₃Ga₉	0.31	11.5	9.1(3)	-26.9	-60.7	4.7	3.4
DyNi₃Ga₉	0.00	10.1	10.6(6)	-0.6	-71.0	0.8	3.0
Dy_{0.85}Y_{0.15}Ni₃Ga₉	0.10	7.8	10.3(6)	-6.4	-103.4	5.9	3.2
Dy_{0.70}Y_{0.30}Ni₃Ga₉	0.25	6.4	9.4(6)	-4.2	-113.7	10.5	4.0
HoNi₃Ga₉	0.00	5.0	10.6(6)	-8.3	-33.0	6.7	8.9
Ho_{0.85}Y_{0.15}Ni₃Ga₉	0.17	3.6	9.8(6)	-7.0	-53.9	6.9	7.7
Ho_{0.70}Y_{0.30}Ni₃Ga₉	0.22	3.2	9.4(6)	-4.4	-51.7	7.6	8.5
ErNi₃Ga₉	0.00	7.0	9.5(1)	-4.2	7.0	-8.0	14.7
Er_{0.85}Y_{0.15}Ni₃Ga₉							
Er_{0.70}Y_{0.30}Ni₃Ga₉	0.29	3.0	9.7(1)	-3.9	17.6	-56.8	7.3

As figuras 4-10(a) - (d) mostram a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética dos compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) com concentrações $x = 0.15$ e 0.30 na forma de pó medidas com campo magnético aplicado de 1 kOe. Os destaques das figuras 4-10(a) - (d) mostram os inversos das susceptibilidades magnéticas em função da temperatura que obedecem a lei de Curie – Weiss no intervalo de temperatura para $T > 100$ K.

Os momentos magnéticos efetivos e as temperaturas paramagnéticas para cada íon terra obtidos dos ajustes dos inversos de $\chi(T)$ estão mostrados na tabela 4-5. Como pode ser notado através da tabela 4-5, os valores dos momentos magnéticos efetivos das amostras dos íons terra rara $TR = Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}$ e Er^{3+} estão em bom acordo com os valores dos momentos magnéticos efetivos dos respectivos íons magnéticos. Os valores das temperaturas paramagnéticas de Curie-Weiss obtidas nos ajustes de $\chi^{-1}(T)$ das amostras na forma de pó são negativos indicando possíveis correlações antiferromagnéticas entre os íons trivalentes dos íons terra rara nas amostras $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er).

As concentrações dos íons paramagnéticos foram obtidas dos ajustes da susceptibilidade magnética em função da temperatura utilizando a função de Curie-Weiss. Os valores obtidos estão em bom acordo com as concentrações nominais de ítrio para todas as amostras estudadas.

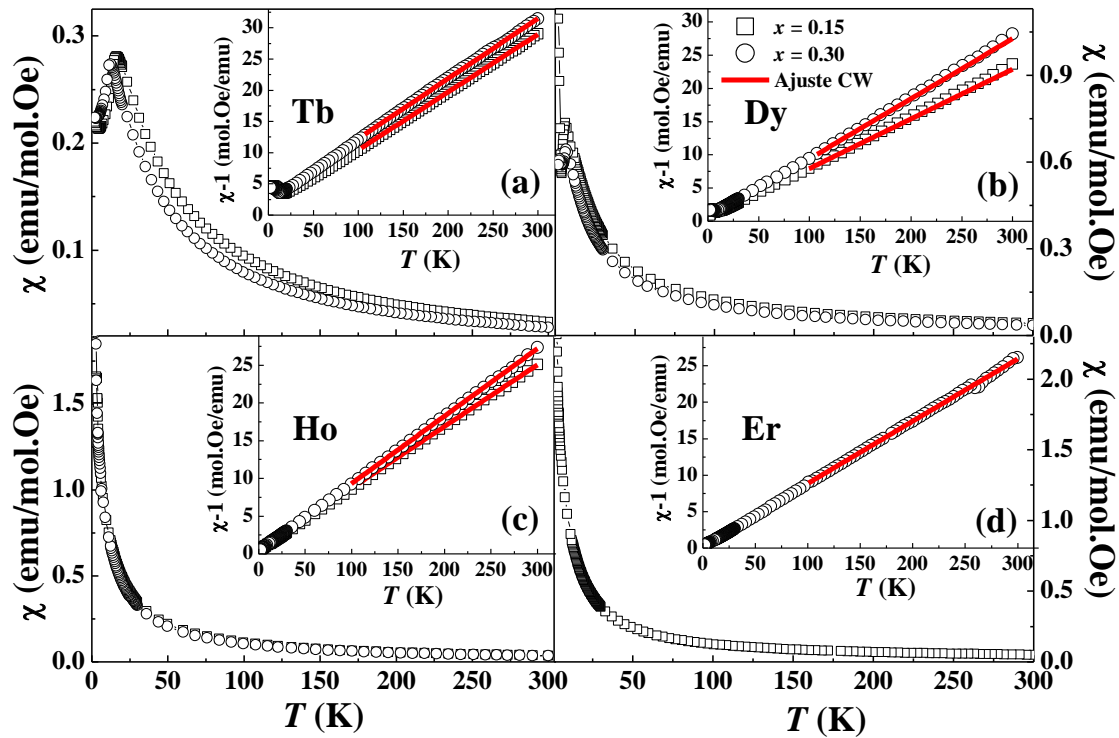


Figura 4-10 – Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura dos compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ das amostras na forma de pó: (a) Tb, (b) Dy, (c) Ho e (d) Er. Nos destaques estão mostradas as curvas de $\chi^{-1}(T)$ (símbolos abertos) e a linha sólida vermelha o ajuste Curie-Weiss.

Os inversos da susceptibilidade magnética dos monocristais dos compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) medidas nas direções paralelo e perpendicular ao eixo trigonal c também seguem a lei de Curie – Weiss para $T > 100K$. Estes ajustes (não mostrados aqui) forneceram as temperaturas paramagnéticas de Curie - Weiss nas duas direções e estão mostradas na tabela 4-5. Os valores de negativos de Θ para a direção perpendicular ao eixo c (para os compostos dos terras raras térbio, disprósio e hólmio) são consistentes com as esperadas correlações antiferromagnéticas nestes compostos. Contudo, os valores de $\Theta > 0$ obtidas para $TR = Tb, Dy$ e Ho podem estar relacionados as interações ferromagnéticas intrasubrede. Um comportamento inverso foi obtido para as amostras de Er que pode estar relacionado a mudança do eixo de fácil magnetização.

As isotermas da magnetização em função do campo magnético aplicado estão apresentadas nas figuras 4-11(a) – (c) para as amostras $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Ho$ e Er) e $x = 0.00, 0.15$ e 0.30 . Estas medidas foram realizadas em $T = 2 K$ com campo magnético aplicado nas direções paralelo e perpendicular ao eixo c .

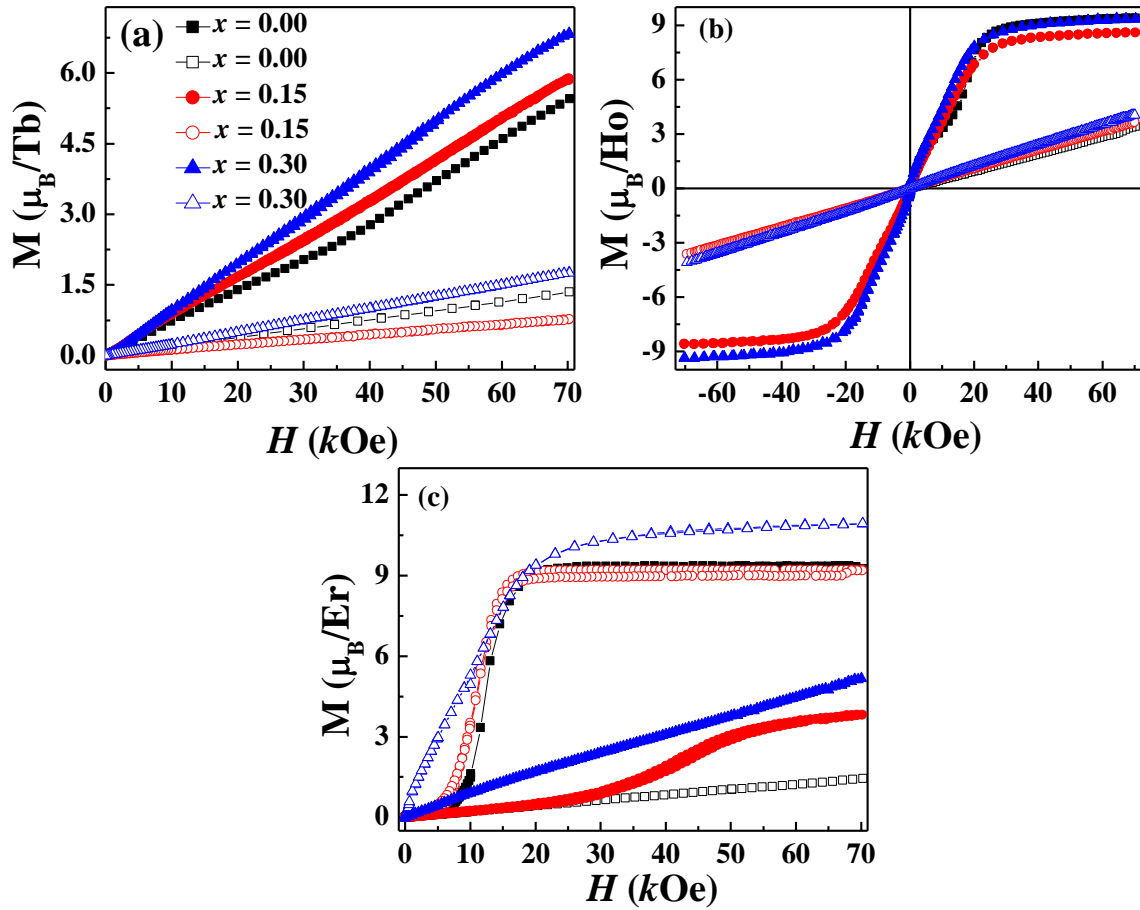


Figura 4-11 - Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado paralelo (símbolos abertos) e perpendicular (símbolos fechados) ao eixo c medidos a $T = 2$ K para (a) $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (b) $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ e (c) $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ e (com $x = 0.0, 0.15$ e 0.30).

A figura 4-11(a) mostra o comportamento linear das curvas $M(H)$ em ambas as direções cristalográficas $H // c$ e $H // a$ das amostras dos compostos $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($x = 0.00, 0.15$ e 0.30). Este comportamento é característico de sistemas com ordenamento antiferromagnético. Além disso, pode ser observado nas curvas de magnetização em função do campo magnético das amostras de térbio que a saturação não é atingida no campo magnético máximo ($H = 70$ kOe). Neste campo magnético a magnetização alcança os valores de $5.89 \mu_B$ (para $x = 0.15$) e $6.85 \mu_B$ ($x = 0.30$) ambas na direção de fácil magnetização ($H \perp c$). Contudo, na direção de difícil magnetização, o valor do momento magnético alcança $0.77 \mu_B$ (para $x = 0.15$) e $1.76 \mu_B$ (para $x = 0.30$). Todos os valores observados nas curvas de $M(H)$ no campo magnético máximo em ambas as direções de medida para os compostos $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ são menores do que o momento magnético de saturação de $9.77 \mu_B$ esperado para íon de Tb^{3+} . Este comportamento pode estar sendo

originado devido aos fortes efeitos de campo elétrico cristalino presente nestes compostos.

As figuras 4-11(b) – (c) apresentam as medidas de magnetização em função de campo magnético das amostras de Ho e Er que apresentam comportamentos parecidos nas quais observamos uma saturação não esperada para compostos com ordenamento antiferromagnéticos. Para as amostras de Ho o campo magnético no qual ocorre a saturação é o mesmo em torno de $H \approx 23 \text{ kOe}$. Todavia, para as amostras de Er este campo desloca-se com a dopagem indo de $H = 17 \text{ kOe}$ para $x = 0.15$ para $H = 20 \text{ kOe}$ para $x = 0.30$. Este comportamento pode estar ligado a possíveis transições metamagnéticas. De acordo com L. Silva *et al.*[15], este comportamento pode ser atribuído a efeitos de reorientação de spins presente nas amostras de Dy, Ho e Er. Em $H \approx 70 \text{ kOe}$, os valores dos momentos magnéticos de saturação são iguais a 8.88 e $9.37 \mu_B$ em $H \perp c$ para a concentração $x = 0.15$ e 0.30 , respectivamente, para as amostras $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$. Os valores obtidos dos momentos magnéticos de saturação estão de acordo com o valor do momento efetivo para íon livre de Ho^{3+} presentes na literatura. Os momentos magnéticos de saturação alcançados por $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ são $\mu = 9.18 \mu_B$ para $x = 0.15$ e $\mu = 10.93 \mu_B$ para $x = 0.30$ na direção de fácil magnetização que como foi dito anteriormente está ao longo do eixo c para os compostos de Er.

4.2.3 Composto $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (para $x = 0.00, 0.15$ e 0.30)

Os compostos de disprósio apresentam um comportamento magnético bastante complexo devido aos diferentes efeitos que ocorrem no seu estado fundamental. DyNi_3Ga_9 apresenta interações de troca entre primeiros, segundos e terceiros vizinhos que podem estar competindo no plano *honeycomb*. Além disso, a interação *Dzyaloshinskii–Moriya (DM)* que surge devido a quiralidade cristalina e das interações quadrupolares se combinariam entre si no campo elétrico cristalino [22].

A figura 4-12 mostra a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética para $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (para $x = 0.00, 0.15, 0.30$) com campo magnético de 1.0 kOe aplicado nas direções de fácil (plano ab) e difícil magnetização (eixo c). Como pode ser observado nas curvas de $\chi(T)$ da figura 4-12 dos compostos $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($x = 0.0$ [15], 0.15 e 0.30), a dopagem com ítrio possui papel relevante no comportamento magnético destes compostos principalmente na região de baixas temperaturas. Podemos

observar através do destaque da figura 4.12 que ocorre a redução da temperatura de ordem antiferromagnética. Além disso, para a amostra mais diluída observamos apenas um máximo que acreditamos resultar da transição antiferromagnética.

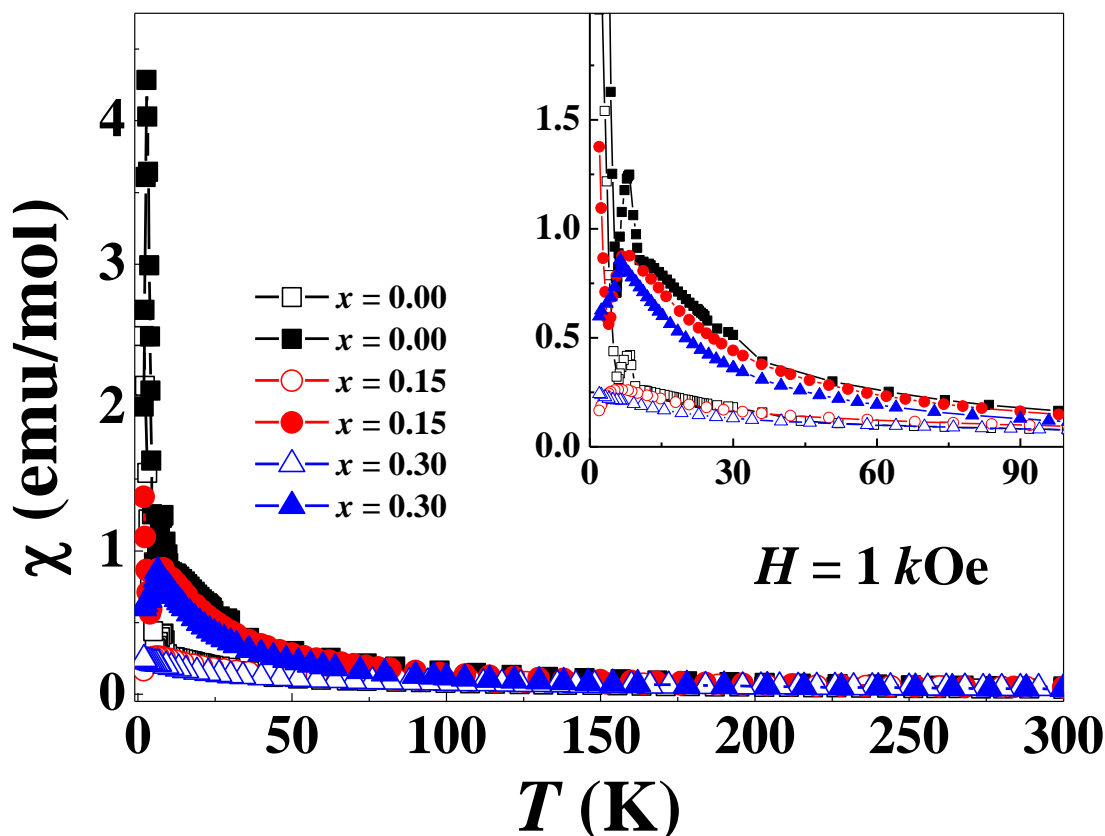


Figura 4-12 - Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética medida nas direções paralela (símbolos abertos) e perpendicular (símbolos fechados) ao eixo trigonal c do composto $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0.00 \leq x \leq 0.30$) com campo magnético $H = 1 \text{ kOe}$. O destaque mostra a região de baixas temperaturas na qual ocorre as transições magnéticas.

Devido ao complexo comportamento observado nas curvas de susceptibilidade magnética de DyNi_3Ga_9 , medidas de $\chi(T)$ foram realizadas para os valores de campo magnético de $H = 1, 10, 15$ e 20 kOe ao longo do plano ab . A figura 4-13 mostra a dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética medida com $H = 1, 10, 15$ e 20 kOe aplicada ao longo de um plano ab . No destaque da figura é mostrada as curva de susceptibilidade magnética para a região de temperaturas baixas. Como pode ser visto no destaque da figura 4-13 na região de baixas temperaturas das curvas de suscetibilidade medidas para $H = 15$ e 20 kOe em ambas as curvas é observada uma queda sutil na suscetibilidade em $T \approx 4 \text{ K}$. Além disso, assim como o efeito da diluição magnética, é

observado que a aplicação do campo magnético faz com que as transições magnéticas geradas pelas possíveis interações ferroquadrupolares [23] não são mais observadas para $H = 10, 15$ e 20 kOe.

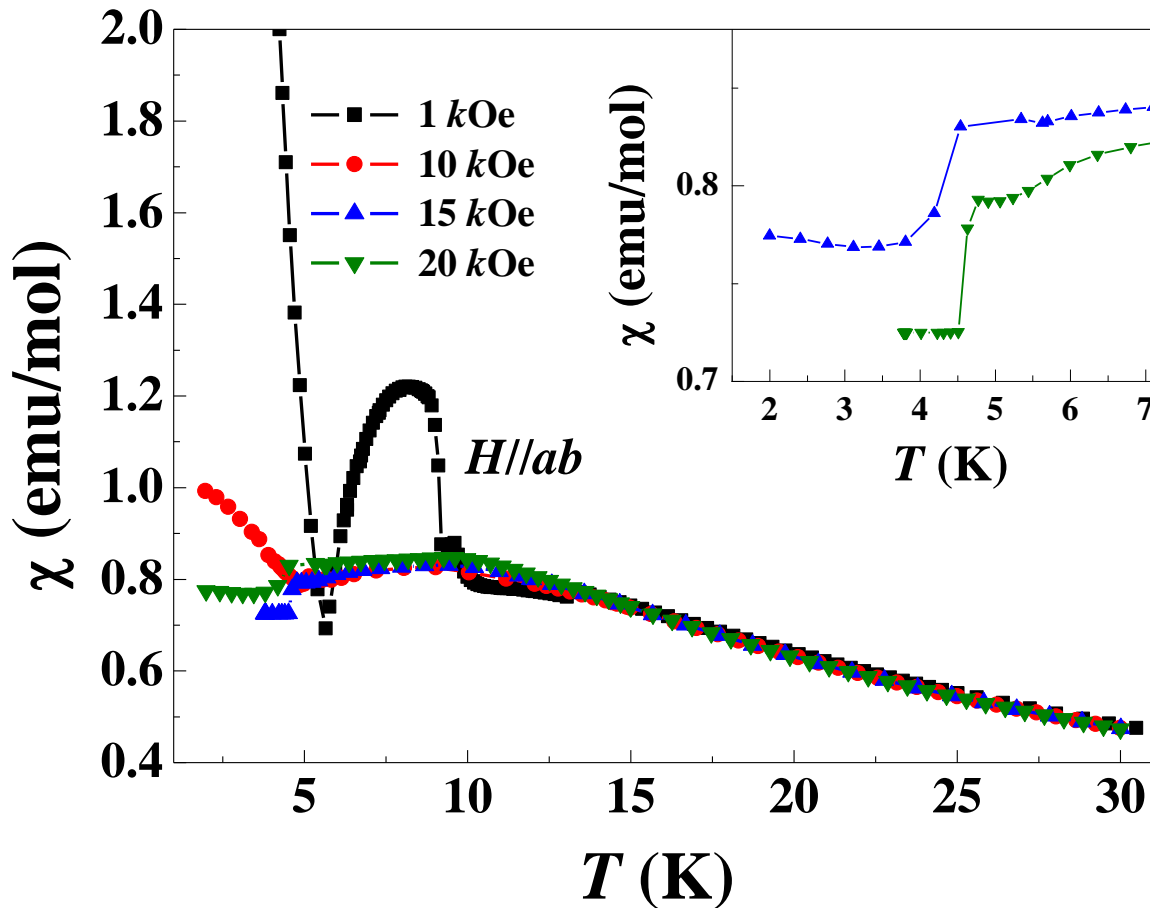


Figura 4-13 - Dependência da temperatura de $\chi(T)$ medida para $H = 1, 10, 15$ e 20 kOe ao longo do plano $a = b$ para DyNi_3Ga_9 . O destaque, mostramos a região de baixas temperaturas da suscetibilidade magnética.

A figura 4-14 apresenta as medidas do momento magnético, M , em função de H das amostras de $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (para $x = 0.00, 0.15$ e 0.30) que exibem transições metamagnéticas evidenciadas pelos “degraus” nas três curvas de $M(H)$ que desaparecem com aumento da concentração de ítrio. No destaque da figura 4-14 são mostradas as curvas de $M(H)$ no intervalo de baixos campos magnéticos que exibem a existência de histerese para todas as concentrações de ítrio. Os valores de campo coercivo são iguais a $0.07, 0.40$ e 0.51 kOe para as concentrações de $x = 0.00, 0.15$ e 0.30 , respectivamente. Como pode ser observado estes valores aumentam em função do aumento de ítrio nos compostos $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$.

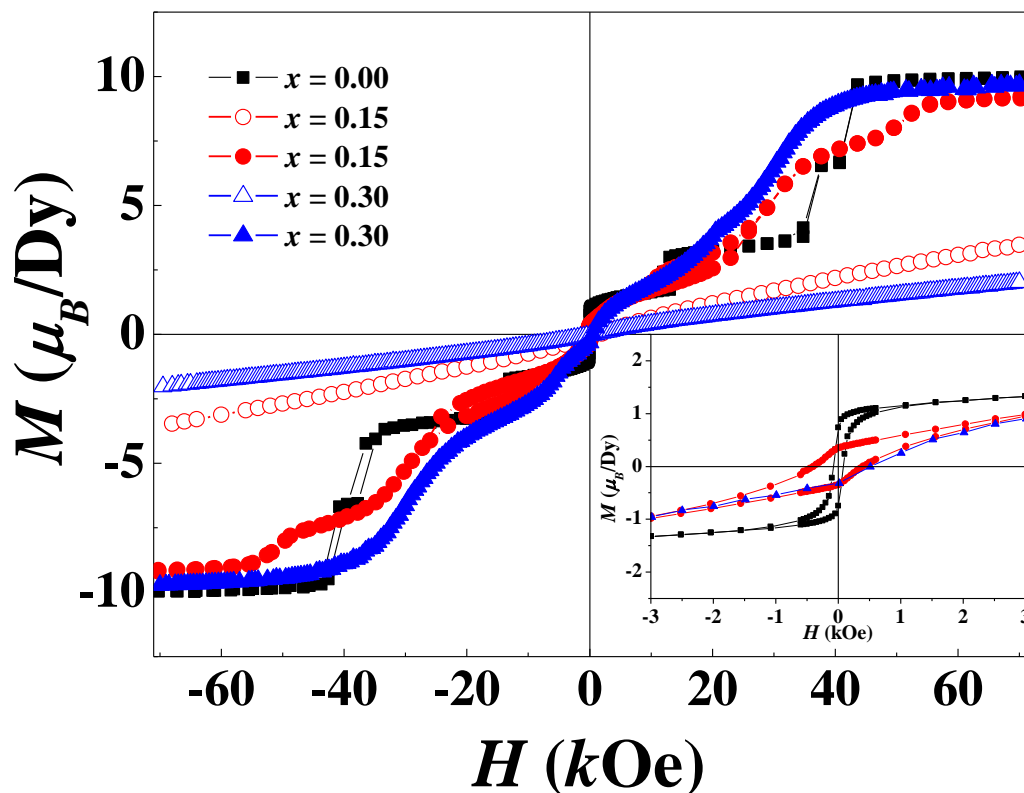


Figura 4-14 - Curvas do momento magnético, M , em função do campo magnético aplicado paralelo (símbolos abertos) e perpendicular (símbolos fechados) ao eixo c medidos em $T = 2$ K para $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (com $x = 0.0, 0.15$ e 0.30). O destaque mostra a região de baixos campos magnéticos com a presença de histerese para todas as concentrações.

Como foi dito anteriormente, o número de transições metamagnéticas diminuem com o aumento da concentração do dopante assim como os valores dos campos magnéticos críticos como pode ser visto na tabela 4-6. Os valores dos campos magnéticos críticos foram obtidos por meio da derivada do momento magnético em relação ao campo magnético (ou seja, $dM(H)/dH$). Além disso, os momentos magnéticos de saturação as concentrações para $x = 0.00, 0.15$ e 0.30 são iguais a $9.50, 9.15$ e $9.72 \mu_B$, respectivamente em $H \perp c$ que estão em concordância com o valor teórico da literatura $10 \mu_B$.

Tabela 4-6 - Valores dos campos críticos obtidos $dM(H)/dH$ para os compostos $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ (para $x = 0.00, 0.15$ e 0.30).

x	0.00	0.15	0.30
H_{C1} (T)	0.10	0.50	-
H_{C2} (T)	0.19	1.0	-
H_{C3} (T)	3.11	2.89	2.00
H_{C4} (T)	5.62	4.96	3.05

Isotermas do momento magnético em função do campo magnético ao longo do plano ab em $T_N \leq 10$ K (medidas para $T = 2, 3, 4, 6$ e 10 K) para DyNi_3Ga_9 são mostradas na figura 4-15. No destaque da figura 4-15 apresentamos as curvas de $M(H)$ medidas em $T = 2, 4$ e 10 K no intervalo de campos magnéticos baixos ($-1,3 \leq H \leq 1,3$ kOe).

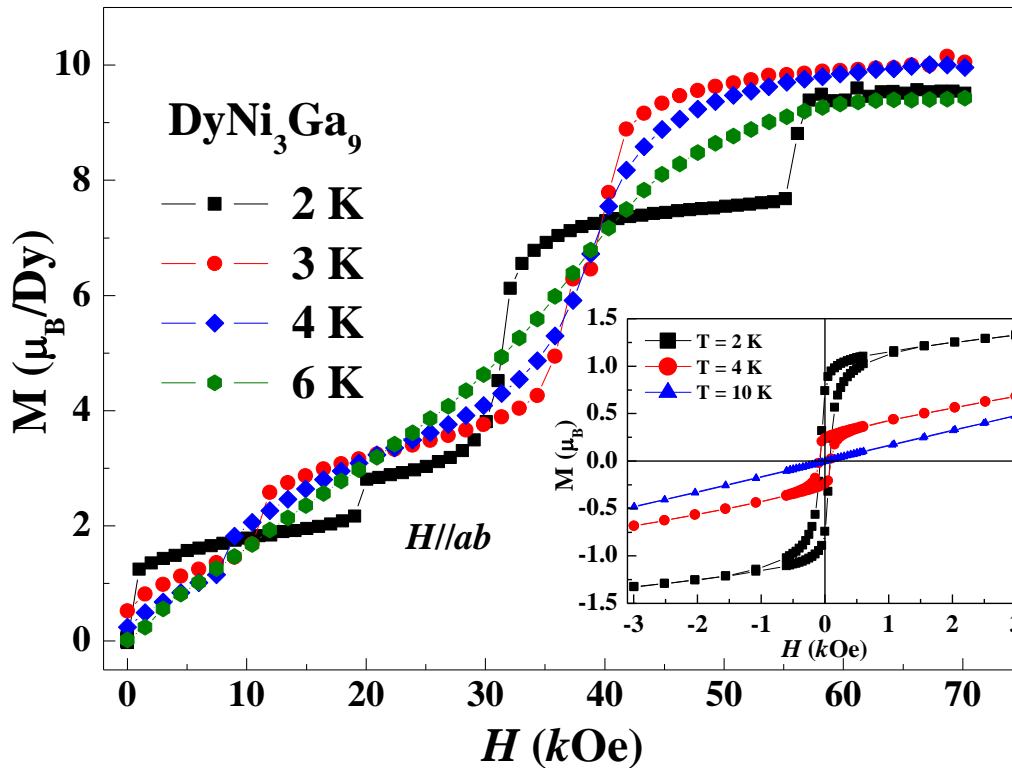


Figura 4-15 - Momento magnético versus campo magnético para $T = 2, 3, 4$ e 6 K para $H // a = b$. O destaque mostramos a curva de $M(H)$ no intervalo de campos magnéticos baixos.

Na figura 4-15 é possível observar múltiplas transições (para $T = 2, 3, 4$ e 6 K) que podem estar ligadas a indução de campo e reorientações de *spin*. Com o aumento da temperatura observamos o enfraquecimento dos “degraus” na magnetização. Curiosamente, como se pode ser visto no destaque da figura 4-15, uma histerese é observada em $T = 2$ e 4 K. Esses valores de temperatura estão abaixo da temperatura de Néel. No entanto, em $T = 10$ K nenhuma histerese é mais observada. Além disso, os valores de saturação observados nas curvas de $M(H)$ estão de acordo com o momento magnético dos íons de Dy^{3+} .

Medidas de difração de nêutrons mostraram que em $T = 5$ K uma estrutura antiferromagnética com vetor de propagação $\mathbf{q}_1 = (0; 0; 0)$ e um pico de super rede

magnética em $(h; k; l \pm 0.5)$ com intensidade fraca [22]. Além disso, foi observado a formação de estrutura *canted* com momentos magnéticos no plano (0001) com ângulo de inclinação ligeiramente modulado com o vetor de propagação $q_2 = (0, 0; 0,5)$ [22]. A histerese observada tanto nas curvas de $M(H)$ das amostras diluídas (ver destaque da figura 4-14) e para a amostra pura medidas em $T = 2, 3, 4$ e 6 K (ver figura destaque da figura 4-15) ao longo do plano $a = b$ indicam a formação de uma estrutura magnética *canted* ao invés de uma estrutura helicoidal magnética [22].

A figura 4-16 apresenta a contribuição magnética para o calor específico em função da temperatura para valores de campo magnético $H = 0, 15, 17, 20, 25$ e 45 kOe ao longo do plano $a = b$ para a amostra DyNi_3Ga_9 . A contribuição dos fônons para dados de calor específico foi extraída por meio dos experimentais do composto LuNi_3Ga_9 não magnético do calor específico total para cada medida. Em $H = 0$, a anomalia nos dados de calor específico observada próximo a 10 K que deve estar associada ao ordenamento antiferromagnético. Curiosamente, para $H > 15$ kOe, um segundo pico aparece na região de baixa temperatura.

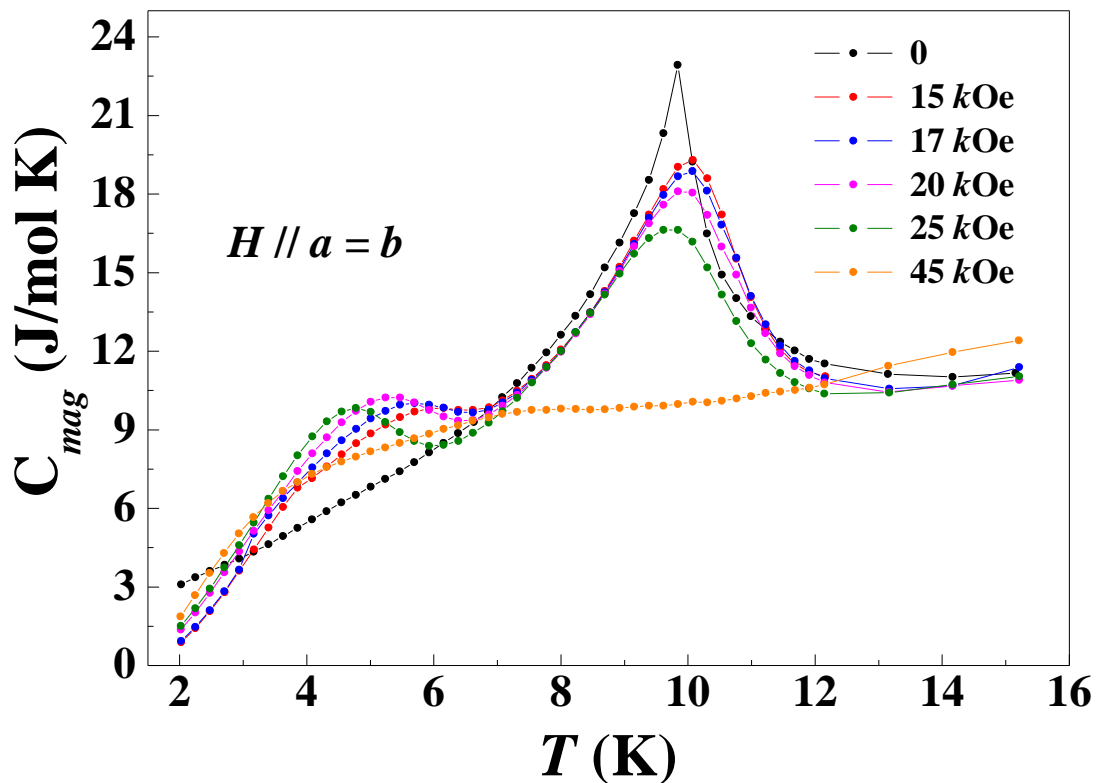


Figura 4-16 - Contribuição magnética do calor específico para DyNi_3Ga_9 , medido em diferentes valores de campo magnético aplicado.

A figura. 4.17 resume os nossos dados experimentais através do diagrama de fases para a amostra DyNi_3Ga_9 construído a partir dos dados de calor específicos medidos em função de um campo aplicado ao longo de um plano $a = b$. Neste diagrama de fases, T_I corresponde ao pico de alta temperatura associado provavelmente a ordem antiferromagnética, enquanto T_0 corresponde aos picos em baixas temperaturas, que podem ser correlacionados com as transições de fase induzida por campo magnético.

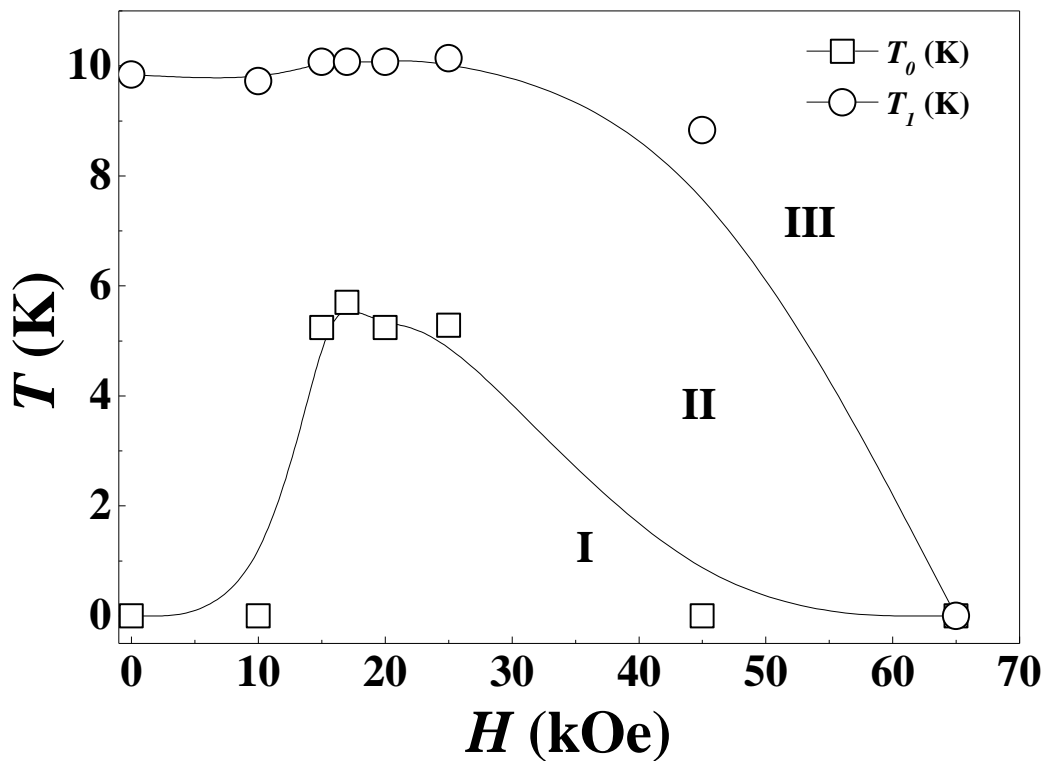


Figura 4-17 - Diagrama de fase $T - H$ para amostra DyNi_3Ga_9 construída a partir de dados de calor específico em função da temperatura com o campo magnético aplicado ao longo do plano $a = b$. Ele mostra três regiões distintas I, II e III, nas quais cada região corresponde a uma estrutura diferente de *spin*. As linhas sólidas são guias para os olhos.

Acreditamos que cada região I, II e III deve corresponder a uma estrutura de *spin* diferente. Neste cenário, argumentamos que a interação entre o efeito CEF e as interações de troca bilinear RKKY deve ter um papel importante no comportamento magnético incomum em baixas temperaturas apresentado pela amostra DyNi_3Ga_9 .

Os resultados de susceptibilidade magnética em função da temperatura, magnetização em função do campo magnético e calor específico para $\text{TR}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$

(para $x = 0.00, 0.15$ e 0.30) mostraram que ambos efeitos da diluição magnética e aplicação de campo magnético provoca mudanças no comportamento magnético deste composto.

4.2.4 Calor específico

As figuras 4-18 (a) – (d) mostram as contribuições magnéticas do calor específico sobre a temperatura em função da temperatura para os compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er e $x = 0.00, 0.15$ e 0.30) sem campo magnético aplicado.

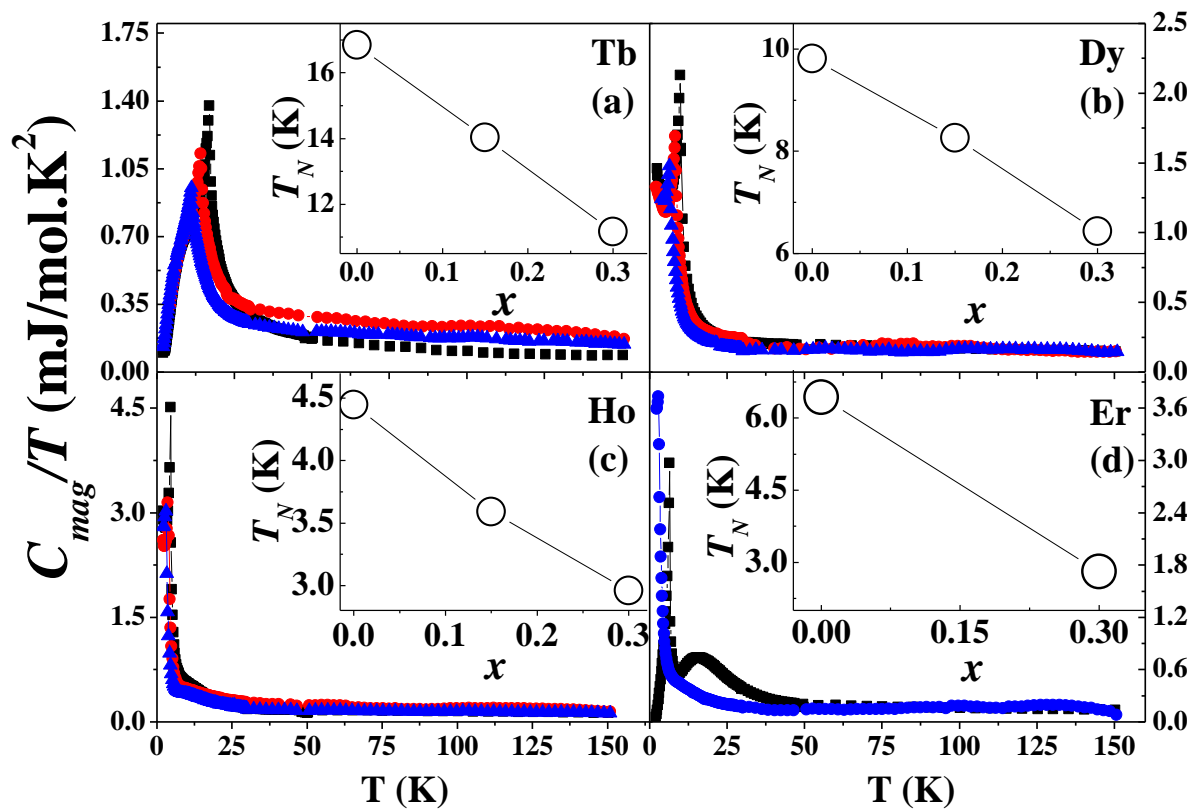


Figura 4-18 –Contribuição magnética do calor específico sobre a temperatura em função da temperatura sem campo magnético aplicado dos compostos magnéticos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ com $x = 0.00$ (símbolos pretos), 0.15 (símbolos vermelhos), 0.30 (símbolos azuis): (a) Tb, (b) Dy, (c), Ho e (d) Er. Os destaques mostram o comportamento das T_N em função da concentração de ítrio nas amostras $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$.

Os destaques das figuras 4-18 (a) – (d) mostram as temperaturas de Néel obtidas dos máximos da contribuição magnética do calor específico. Esta contribuição magnética do calor específico foi obtida pela subtração da contribuição dos fônons utilizando o composto não magnético $LuNi_3Ga_9$.

O comportamento observado por meio dos dados de calor específico observados nas figuras 4-18 (a) – (d) estão de acordo com os dados de susceptibilidade magnética em função da temperatura que é característico de sistemas com ordenamento antiferromagnético. Os destaques das figuras 4-18 (a) – (d) mostram que as temperaturas de Néel decrescem em função do aumento da concentração nominal de ítrio em $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$. As temperaturas de Néel para $TR = Tb, Dy, Ho$ e Er e respectivas concentrações $x = 0.15$ e 0.30 são respectivamente, $T_N = 14.03$ e $11.16, 8.26$ e $6.44, 3.59$ e $2.96, 2.81$ K.

4.3 Discussões

Foram realizados ajustes dos dados macroscópicos da susceptibilidade magnética, magnetização em função do campo magnético e do calor específico em função da temperatura utilizando o modelo de *spin* [3,13,14,16,36,49–51]. Através deste modelo estudamos a evolução dos efeitos do campo elétrico cristalino e das interações anisotrópicas de troca RKKY em função dos efeitos da diluição nos compostos $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) para $x = 0.15$ e 0.30 . O Hamiltoniano que descreve o modelo de *spin* é dado por [15]:

$$H = H_{CEF} + \sum_{i,k} J_{i,k} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_k + \sum_{i,k} K_{i,k} O_2^0(i) O_2^0(k) - g\mu_B \cdot \sum_i \vec{J}_i. \quad (4.6)$$

O modelo descreve as interações anisotrópicas RKKY entre os primeiros vizinhos, um acoplamento quadrupolar entre os primeiros vizinhos, e um Hamiltoniano de campo elétrico cristalino (CEF) correspondente a simetria pontual C_{3v} . Na equação 4.6 o segundo termo representa a interação de supertroca (RKKY) entre os momentos J_i e J_k . O terceiro termo corresponde a uma interação magnética quadrupolar entre os momentos J_i e J_k [$O_2^0 = 3J_z^2 - J(J+1)$] [15]. A origem da interação quadrupolar é atribuída ao acoplamento magnetoelástico ou a uma interação do tipo RKKY via a propagação dos elétrons de condução [15]. O quarto termo representa o efeito Zeeman com campo aplicado H_0 . O primeiro termo é o Hamiltoniano de campo cristalino e pode ser definido pela relação:

$$H_{CEF} = \sum_{i,n,m} B_n^m(i) O_n^m(i). \quad (4.7)$$

$$H_{CEF} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_4^3 O_4^3 + B_6^0 O_6^0 + B_6^3 O_6^3 + B_6^6 O_6^6. \quad (4.8)$$

Os O_n^m são os operadores equivalentes de Stevens e B_n^m caracterizam os parâmetros de campo cristalino para a simetria pontual C_{3v} neste caso e são determinados experimentalmente. Foi adotado o eixo c como sendo o eixo z de quantização [15].

Neste trabalho propomos o estudo dos efeitos da diluição no campo elétrico cristalino e nas interações de troca RKKY ao longo da série $TRNi_3Ga_9$ (sendo $TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) realizando dopagens com ítrio nos sítios dos íons terra rara. Trabalhos semelhantes como o realizado por Lora-Serrano e colaboradores [51] mostrou que as propriedades magnéticas dos compostos $TbRhIn_5$ em função da concentração de La permitiu avaliar o papel dos diferentes mecanismos para a supressão do acoplamento de longo alcance antiferromagnético considerando a diluição, mudanças no esquema de campo cristalino e a introdução de desordem. Amaral e colaboradores [16] notaram que o esperado efeito da diluição para os compostos $TbRhIn_5$ é um pouco parecido com o que ocorre no trabalho de Lora-Serrano e colaboradores[51] contudo a pressão química é praticamente não existente quando Tb^{3+} é substituído por ítrio. Os estudos comparando os efeitos gerados pelas substituições de Y^{3+} e La^{3+} podem ajudar a isolar os efeitos da pressão química das variações de campo cristalino quando usado a diluição química como variável de controle. Além disso, Amaral e colaboradores [16] mostram que a temperatura de Néel é suprimida com o aumento do conteúdo de ítrio de maneira menos drástica do que quando Tb^{3+} é substituído pelos íons de lantânio. Dessa forma, os autores puderam concluir que os efeitos da diluição no composto $TbRhIn_5$ quando Tb^{3+} é substituído por Y^{3+} é mais importante no enfraquecimento das interações de troca magnética do que nos efeitos de campo elétrico cristalino.

As figuras 4-19 (a) – (g) mostram os melhores ajustes dos dados de susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) com concentrações de ítrio $x = 0.15$ e 0.30 utilizando o modelo de *spin*. Como pode ser observado os ajustes seguem de forma razoável o comportamento experimental exceto nas regiões de baixas temperaturas. Além disso, nota-se um melhor acordo entre os ajustes usando o modelo de *spin* e os dados experimentais para as amostras com menor concentração de ítrio no caso das amostras de Tb e Dy . Para os dados de $\chi(T)$ das amostras de Ho e Er pode ser visto um melhor acordo entre ajustes e dados experimentais.

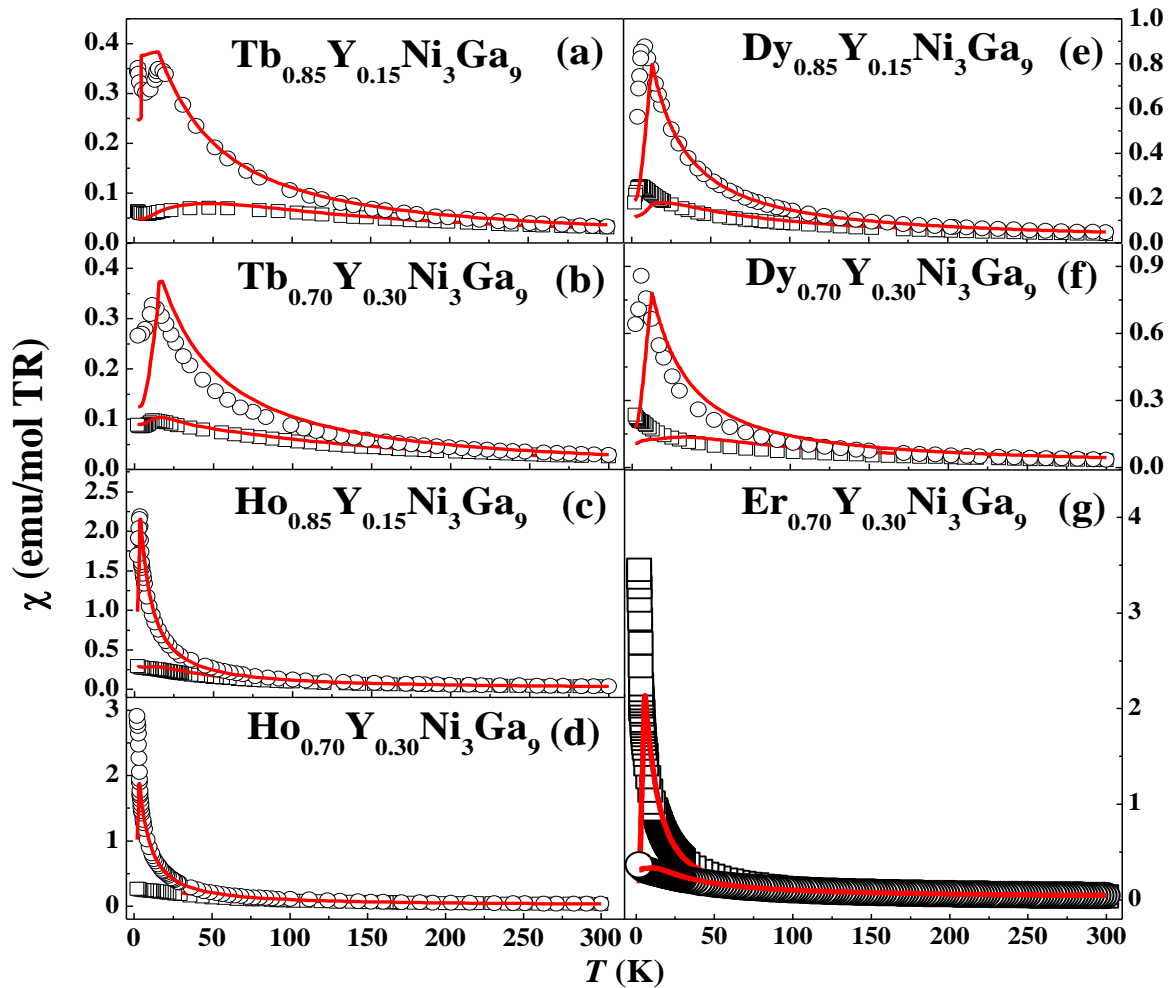


Figura 4-19 – Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética com campo magnético aplicado de 1.0 kOe nas direções paralelo (□) e perpendicular (○) ao eixo *c*. (a) $\text{Tb}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (b) $\text{Tb}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (c) $\text{Ho}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (d) $\text{Ho}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (e) $\text{Dy}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (f) $\text{Dy}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (g) $\text{Er}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$. As linhas sólidas representam os melhores ajustes obtidos pelo modelo de *spin*.

Observa-se deslocamentos das T_N para baixos valores em função da concentração de ítrio. Isso sugere uma possível supressão do ordenamento de longo alcance antiferromagnético. Os compostos TRNi_3Ga_9 (sendo $\text{TR} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ e Er) apresentam ordenamento antiferromagnético em temperaturas baixas ($T_N < 20$ K). As susceptibilidades magnéticas apresentam valores altos da razão $\chi_{\text{fácil}}/\chi_{\text{difícil}}$ (em $T = T_N$) devido aos efeitos de anisotropia gerados pelo campo elétrico cristalino. Os valores da razão $\chi_{\text{fácil}}/\chi_{\text{difícil}}$ são afetados pelo efeito da diluição química gerado pela substituição dos íons terra rara pelos íons não magnéticos de ítrio em TRNi_3Ga_9 como foi mostrado anteriormente (ver tabela 4-5). Isso reflete as mudanças do campo elétrico cristalino dos compostos $\text{TR}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ devido aos efeitos da substituição dos íons terra rara pelo íon não magnético de ítrio. Estas mudanças são evidenciadas através dos valores dos

parâmetros de campo elétrico cristalino obtidos dos ajustes dos dados magnéticos (ver tabela 4-7).

A figura 4-20 mostra os melhores ajustes usando o modelo de *spin* dos dados da contribuição magnética do calor específico sobre a temperatura em função da temperatura de todas amostras de $TRNi_3Ga_9$ (para $TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) dopadas com ítrio nas concentrações $x = 0.15$ e 0.30 . Como pode ser notado os ajustes de C_{mag}/T segue uma tendência semelhante ao que foi observado nas curvas de susceptibilidade magnética. Novamente, pode ser visto que os ajustes utilizando o modelo de campo médio seguem de forma razoável os dados experimentais de calor específicos apenas em altas temperaturas.

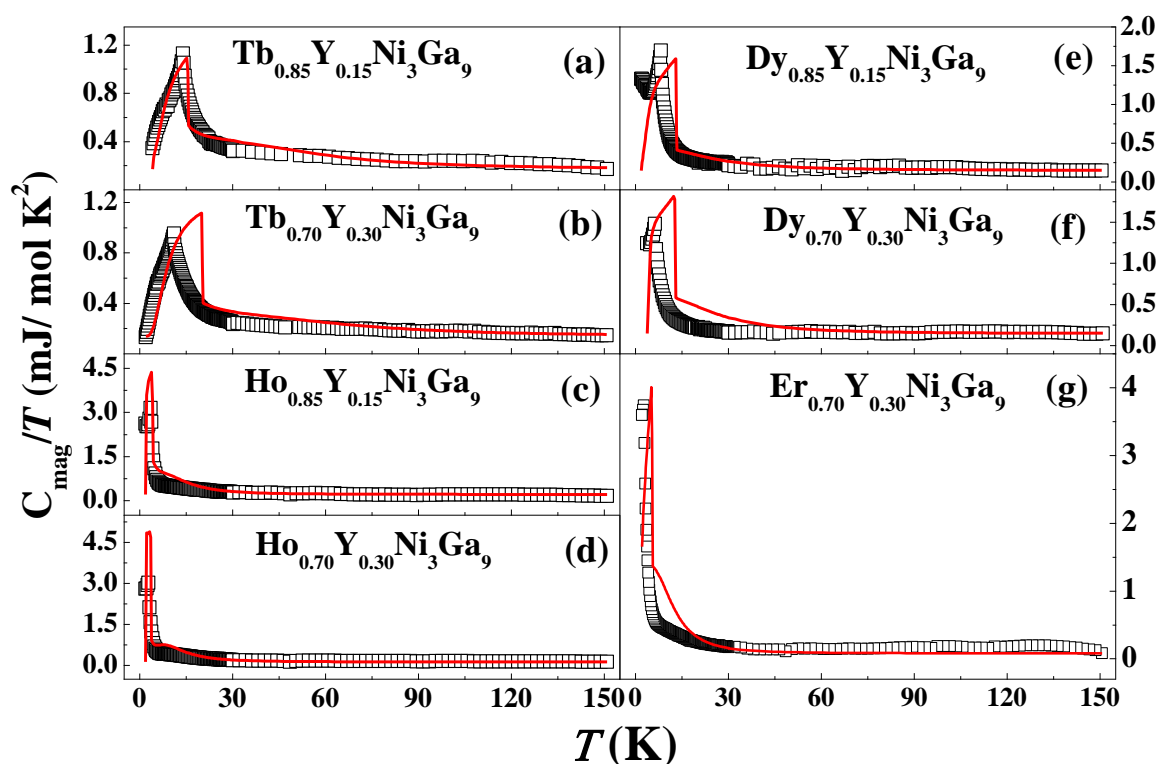


Figura 4 -20 – Contribuição magnética do calor específico dividido pela temperatura em função da temperatura e os melhores ajustes utilizando o modelo de campo médio de spin. (a) $Tb_{0.85}Y_{0.15}Ni_3Ga_9$, (b) $Tb_{0.70}Y_{0.30}Ni_3Ga_9$, (c) $Ho_{0.85}Y_{0.15}Ni_3Ga_9$ e (d) $Ho_{0.70}Y_{0.30}Ni_3Ga_9$, (e) $Dy_{0.85}Y_{0.15}Ni_3Ga_9$, (f) $Dy_{0.70}Y_{0.30}Ni_3Ga_9$, (g) $Er_{0.70}Y_{0.30}Ni_3Ga_9$. As linhas sólidas representam os melhores ajustes obtidos pelo modelo de *spin*.

A figura 4-21 apresenta a evolução das temperaturas de Néel e das temperaturas paramagnéticas de Curie-Weiss (destaque da figura 4-21) para os compostos a base dos

terras Tb, Dy, Ho e Er para as duas concentrações de ítrio $x = 0.15$ e 0.30 . As temperaturas T_N e Θ foram comparadas ao fator de Gennes $G \equiv (g_J - 1)^2 J(J + 1)$ (curva sólida) para estado fundamental com multipletto J de cada terra rara. Os dados foram normalizados pelas T_N e pelos Θ das amostras de GdNi_3Ga_9 dopados com ítrio (descritos na seção 4.1), assim como o valor G do íon de Gd.

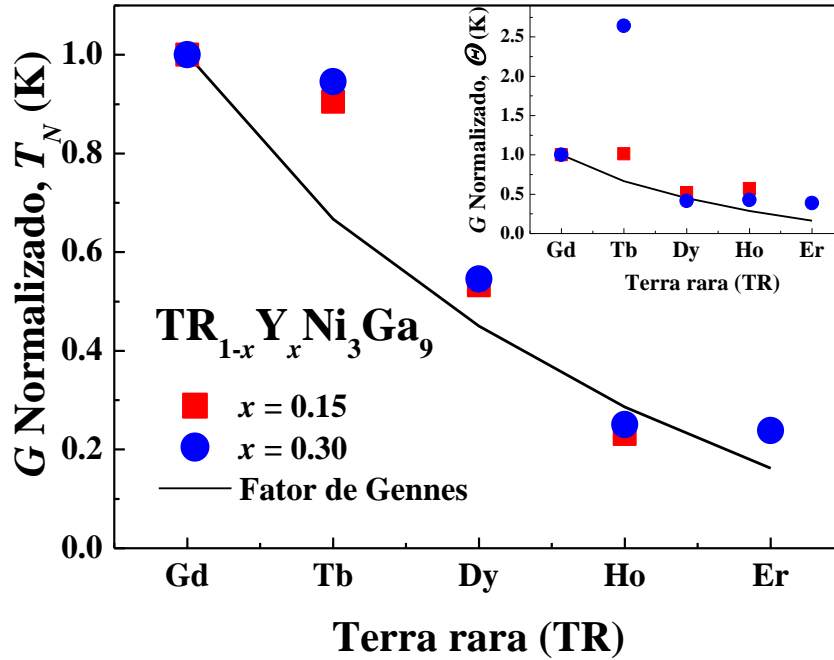


Figura 4-21 – Evolução da temperatura de Néel (T_N) normalizada para $\text{TR}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($\text{TR} = \text{Tb, Dy, Ho e Er}$) para $x = 0.15$ e 0.30 e os fatores de Gennes $G = (g_J - 1)^2 J(J + 1)$ para os átomos TR ($\text{TR} = \text{Tb, Dy, Ho e Er}$). O destaque mostra a evolução Θ normalizados juntos ao fator G .

As temperatura T_N e Θ não seguem rigorosamente a escala G indicando que os efeitos de campo cristalino são relevantes na determinação das propriedades magnéticas ao longo da séries, que não são levados em consideração no fator de Gennes [15,17,52].

A figura 4.22 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado nas direções paralelo e perpendicular ao eixo de c para $T = 2$ K dos compostos $\text{TR}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($\text{TR} = \text{Tb, Dy, Ho e Er}$) para as concentrações $x = 0.15$ e 0.30 . A linha sólida vermelha representa os melhores ajustes utilizando o modelo de *spin*.

O melhor conjunto de parâmetros mostrados na tabela 4-7 foi obtido de processos de minimização simultâneos dos dados de $\chi(T)$, $M(H)$ e C_{mag}/T . A figura 4.22 mostra que foi

possível obter ajustes razoáveis dos dados experimentais das amostras dos terras raras térbio, hólmio e érbio exceto para as amostras de disprósio.

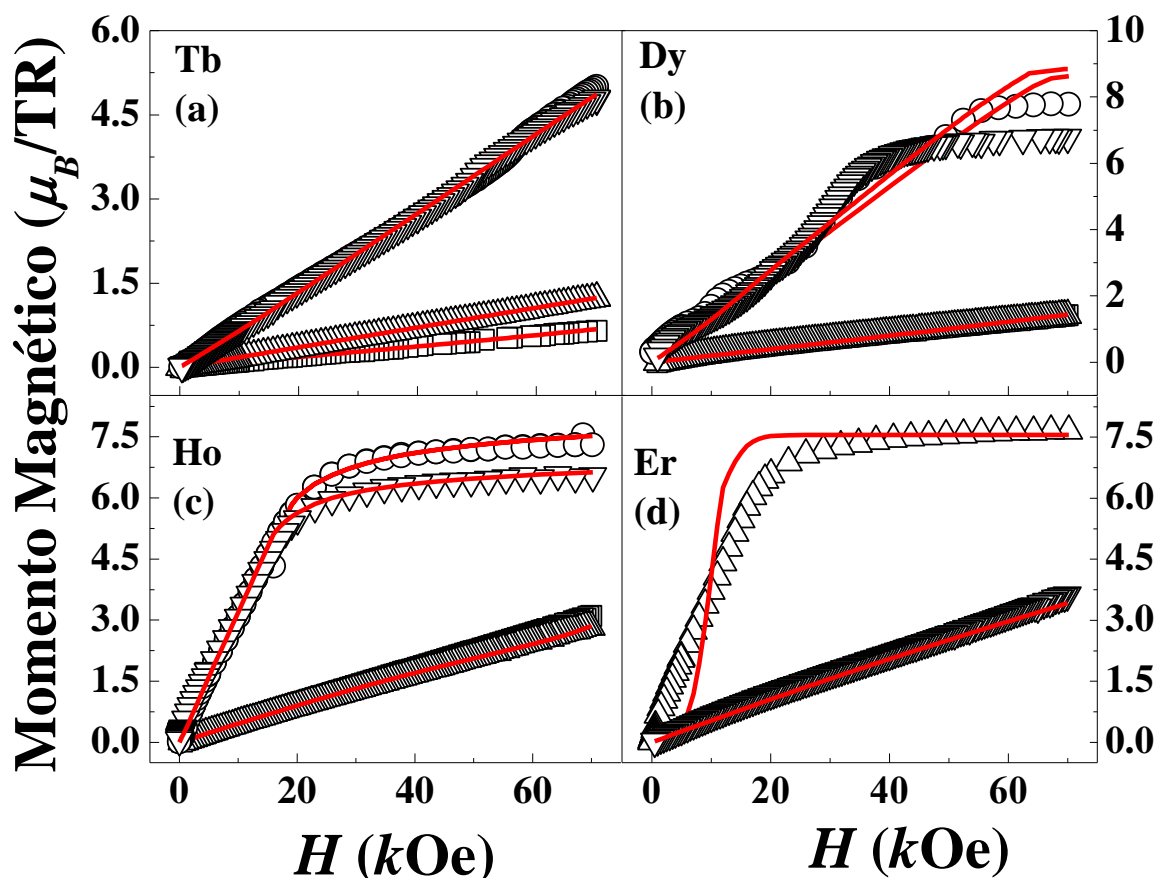


Figura 4-22 – Momento magnético para (a) $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (b) $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (c) $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ e (d) $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ com $x = 0.15$ e 0.30 sobre campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao eixo trigonal c em $T = 2$ K. A linha sólida os melhores ajustes usando o modelo de campo médio.

Os ajustes dos dados magnéticos de $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ mostram que o parâmetro de campo elétrico cristalino principal B_0^2 decresce em função do aumento da concentração de ítrio nestes compostos. Além disso, observamos que os outros parâmetros de campo elétrico cristalino permanecem quase inalterados. As interações de troca antiferromagnética J_1 e ferromagnéticas J_2 entre os primeiros e segundos vizinhos para estes compostos mudaram diminuem de muito forma suave mantendo-se quase constante.

Os parâmetros de campo elétrico cristalino para as amostras de Dy decrescem em função da concentração de ítrio com exceção apenas dos parâmetros B_0^4 . As interações

de troca antiferromagnéticas e ferromagnéticas para $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ cause não mudam pelo efeito da diluição. Acreditamos que isto ocorre porque os ajustes não conseguiram aproxima-se de forma satisfatória na região de baixas temperaturas especialmente para estes compostos devido ao seu complexo comportamento magnético. Como foi discutido na subseção 4.2.3, no composto DyNi_3Ga_9 as interações de troca entre primeiros, segundos e terceiros vizinhos podem estar competindo no plano *honeycomb*. Além disso, a interação *Dzyaloshinskii–Moriya* (*DM*) que surge devido a quiralidade cristalina e das interações quadrupolares se combinariam entre si no campo elétrico cristalino [22].

O valor do parâmetro de campo cristalino B_2^0 foi reduzido quase pela metade em comparação com a amostra pura ($x = 0.00$) [15] para a amostra mais diluída ($x = 0.30$) de $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$. Um comportamento semelhante foi observado para $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ para o qual B_2^0 decrescem em torno de vinte e seis por cento em relação a amostra pura devido ao efeito de diluição. Os outros parâmetros de campo cristalino para $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ praticamente não mudam com a concentração de ítrio. As interações de troca antiferromagnética são reduzidas, porém a interação ferromagnética mantém-se igual para todas as concentrações. Para a amostra de érbio com $x = 0.30$ os parâmetros de campo cristalino são reduzidos pois como observamos os dados de susceptibilidade magnética e magnetização em função do campo magnética mudam bastante em comparação a amostra pura.

A figura 4-23 mostra os esquemas de energia de campo elétrico cristalino obtidos das simulações dos dados de suscetibilidade magnética (figura 4-19), contribuição magnética do calor específico (figura 4-20) e magnetização em função do campo magnético (figura 4-22). Como pode ser notado, os esquemas de níveis energético CEF mudam bastante em função do efeito da diluição gerada pela substituição dos íons terra rara pelos íons de ítrio. Para as amostras de térbio foi observado um esquema de CEF com um estado fundamental singlete e primeiro estado excitado dubleto em aproximadamente 21 , 23 e 19 K e separação total em torno de 230, 207 (dubleto) e 204 (tripleto) para $x = 0.0$ [15], 0.15 e 0.30, respectivamente. O comportamento do esquema CEF de $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ apresenta uma mudança bastante significativa em relação a amostra pura com a presença de estados singletos por estados dubletos em ambas as dopagens. Este comportamento apresentado pelas amostras dopadas foi semelhante ao observado no trabalho de Ishii e colaboradores [23]. Os esquemas de níveis obtidos dos ajustes dos dados magnéticos utilizando o modelo de *spin* para DyNi_3Ga_9 [15]. Contudo as amostras dopadas mostram um estado

fundamental dubleto, primeiro estado excitado dubleto em 16 e 10 K e a separação total em estados dubletos a 133 e 123 K para $x = 0.15$ e 0.30 , respectivamente. As amostras de Ho mostraram um comportamento mais parecido com a amostra pura com apenas algumas pequenas mudanças nos estados de alta energia com a presença de um estado tripleto para amostra $\text{Ho}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ no oitavo estado excitado. Os compostos de Ho apresentam um estado fundamental singlete tanto para a amostra pura HoNi_3Ga_9 [15] quanto para as dopadas com concentrações de ítrio de $x = 0.15$ e 0.30 . O primeiro estado excitado é um estado dubleto em aproximadamente 5.0, 3.1 e 1.61 para $x = 0.0$ [15], 0.15 e 0.30, respectivamente. Além disso, houve uma redução significativa da separação total dos níveis energéticos em função da dopagem uma vez que a amostra pura apresenta uma separação total de aproximadamente 110 K (estado dubleto) enquanto que para $x = 0.15$ e 0.30 a separação foi de ~ 60 (estado dubleto) e 45 K (estado dubleto), respectivamente.

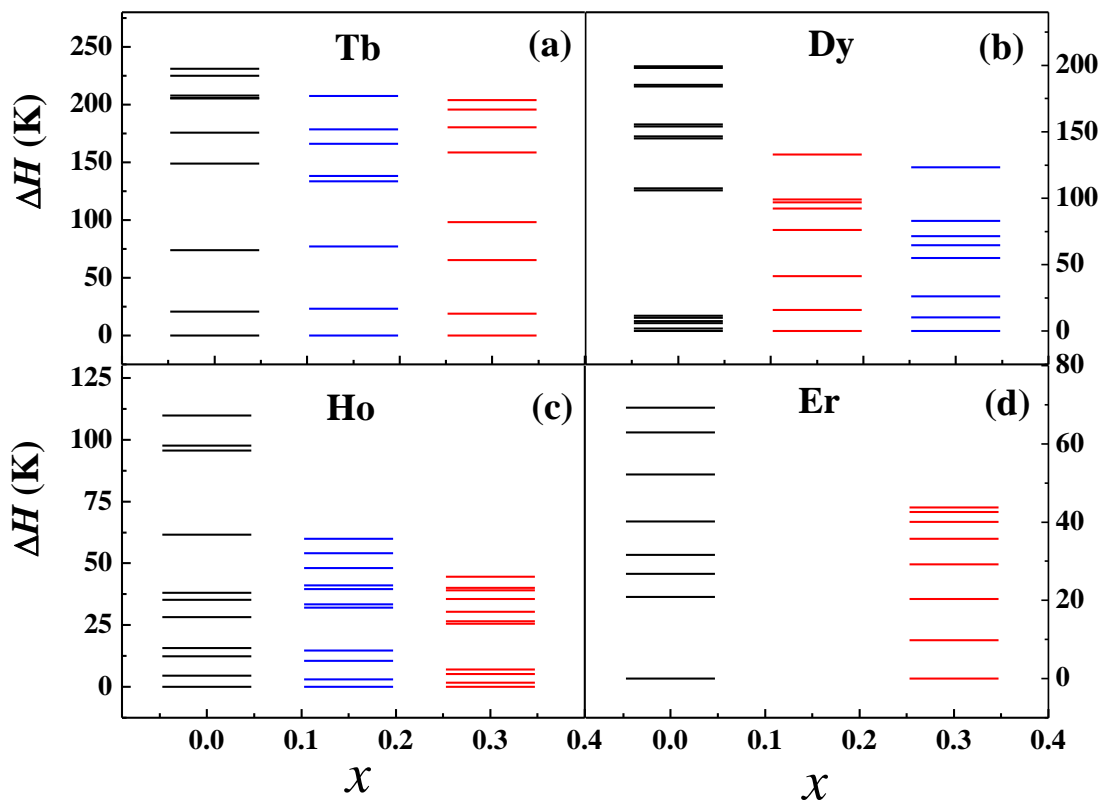


Figura 4-23 – Esquemas de níveis energético do estado fundamental multipletos obtidos das simulações das figuras 4-13, 4-14 e 4-16 para (a) $\text{Tb}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (b) $\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$, (c) $\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ e (d) $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ com $x = 0.0$ [15], 0.15 e 0.30.

Tabela 4-7 – Parâmetros obtidos dos melhores ajustes do modelo de *spin*. Todos os valores estão em Kelvin.

	B_0^2	B_0^4	B_3^4	B_0^6	B_3^6	B_6^6	z_1J_1	z_2J_2	z_1K_1	z_2K_2
TbNi₃Ga₉	1.10	0.99X10 ⁻⁴	-0.24	0.10X10 ⁻³	0.15X10 ⁻²	-0.64X10 ⁻⁴	0.57	-0.14	0.23X10 ⁻³	0.22X10 ⁻³
Tb_{0.85}Y_{0.15}Ni₃Ga₉	1.08	0.34X10 ⁻⁴	-0.16	0.10X10 ⁻³	0.15X10 ⁻²	-0.60X10 ⁻⁴	0.55	-0.81X10 ⁻¹	0.00	0.00
Tb_{0.70}Y_{0.30}Ni₃Ga₉	1.04	0.15X10 ⁻³	-0.24	0.68x10 ⁻⁵	0.10X10 ⁻²	-0.31X10 ⁻⁴	0.55	-0.16X10 ⁻¹	-0.12X10 ⁻³	0.00
DyNi₃Ga₉	0.77	0.36X10 ⁻³	0.23X10 ⁻¹	0.19X10 ⁻⁴	0.13X10 ⁻³	-0.73X10 ⁻³	0.23	-0.14X10 ⁻¹	0.14X10 ⁻¹	0.0
Dy_{0.85}Y_{0.15}Ni₃Ga₉	0.72	-0.88X10 ⁻³	-0.23X10 ⁻¹	0.11X10 ⁻⁴	0.13X10 ⁻³	-0.54X10 ⁻⁴	0.23	-0.11X10 ⁻¹	0.47X10 ⁻³	0.0
Dy_{0.70}Y_{0.30}Ni₃Ga₉	0.61	-0.54X10 ⁻⁴	-0.19X10 ⁻¹	0.63X10 ⁻⁵	0.13X10 ⁻³	-0.53X10 ⁻³	0.21	-0.11X10 ⁻¹	-0.21X10 ⁻³	0.0
HoNi₃Ga₉	0.36	-0.15X10 ⁻²	0.00	-0.13X10 ⁻⁴	0.000	-0.85X10 ⁻⁴	0.75X10 ⁻¹	-0.17X10 ⁻²	0.00	0.00
Ho_{0.85}Y_{0.15}Ni₃Ga₉	0.19	-0.30X10 ⁻³	0.00	-0.50X10 ⁻⁵	0.000	-0.96X10 ⁻⁴	0.71X10 ⁻¹	-0.17X10 ⁻²	0.00	0.00
Ho_{0.70}Y_{0.30}Ni₃Ga₉	0.18	-0.17X10 ⁻³	0.00	-0.22X10 ⁻⁵	0.000	-0.77X10 ⁻⁴	0.57X10 ⁻¹	-0.17X10 ⁻²	0.00	0.00
ErNi₃Ga₉	-0.35	0.20X10 ⁻³	0.86X10 ⁻²	-0.42X10 ⁻⁵	-0.40X10 ⁻⁴	0.42X10 ⁻⁶	0.66X10 ⁻¹	-0.14X10 ⁻³	-0.52X10 ⁻²	0.38X10 ⁻²
Er_{0.85}Y_{0.15}Ni₃Ga₉										
Er_{0.70}Y_{0.30}Ni₃Ga₉	-0.26	0.39X10 ⁻⁴	0.80X10 ⁻³	0.72X10 ⁻⁶	-0.89X10 ⁻⁵	0.65X10 ⁻⁶	0.47X10 ⁻¹	-0.58X10 ⁻⁴	0.00	0.00

O esquema de níveis de energia de $\text{Er}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ não apresenta mudanças dos estados energéticos como foi observado ao longo da série lantanídea estudada em função da dopagem. Ambas as amostras de Er ($x = 0.0$ e 0.30) apresentam sete estados dubletos inclusive o estado fundamental. O primeiro estado excitado da amostra pura é em ~ 21 K e da amostra com $x = 0.30$ é em torno de 10 K. A separação total CEF para ErNi_3Ga_9 ocorre no estado dubleto em aproximadamente 69 K [15] e para $\text{Er}_{0.70}\text{Y}_{0.30}\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ em ~ 44 K (estado dubleto). No trabalho de Ninomiya e colaboradores [53] o esquema de níveis de energia de campo elétrico cristalino para ErNi_3Ga_9 por meio de medidas de difração de nêutrons. Os autores mostraram que o esquema CEF desta amostra apresenta um estado fundamental dubleto e sete dubletos como foi observado por meio das simulações de campo médio. Por outro lado, o primeiro estado excitado obtido por Ninomiya *et al.* [53] foi 47 K bem maior do que foi observado por Silva *et al.* [15]. A separação CEF total também foi maior do que a obtida pelas simulações de campo médio. Apesar das simulações estarem em razoável acordo com os dados experimentais é necessário medidas de nêutrons e/ou difração de raios X magnética e ressonância magnética nuclear.

Finalmente, como foi possível notar os efeitos da diluição magnética gerada pela substituição dos íons terra rara pelos íons não magnéticos de ítrio provocaram mudanças tanto nas temperaturas de transição antiferromagnéticas bem como nos parâmetros de campo cristalino. Como foi possível observar as temperaturas de Néel sofrem uma redução em função do aumento da concentração de ítrio para todas as amostras. As amostras dos terra rara hólmio e érbio foi observado que para as concentrações de $x = 0.30$ ocorre uma supressão das temperaturas de ordenamento antiferromagnéticas. De forma semelhante ao que foi feito para as amostras de Gd (ver seção 4.1) foi calculado por meio da derivada da temperatura de Néel em função da concentração de ítrio a concentração crítica na qual ocorre os efeitos de percolação. Foi possível estimar a concentração crítica x_c para as amostras de Tb, Dy e Ho que resultaram em $x_c \approx 0.81, 0.66$ e 0.94 , respectivamente. Estes valores obtidos correspondem a percolação limite para redes de Heisenberg tridimensional (3D) [51]. O comportamento das temperaturas de Néel que decrescem pode ser satisfatoriamente entendido pela evolução das interações de troca J_1 e J_2 e pelos parâmetros de campo elétrico cristalino em função de x . O estudo da inserção de dopante como parâmetro de concomitância entre competições entre as interações de troca RKKY e efeitos de campo elétrico cristalino [16,51,54]. A interação entre estes efeitos citados em função da dopagem pode ajustar o estado fundamental de

um sistema no estado ordenado antiferromagnético para um não magnético paramagnético metálico férmion pesado ou um supercondutor não convencional.

5 Conclusão Geral

Amostras monocristalinas de $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er) sendo que para Gd $0 \leq x \leq 0.90$ e os demais terras raras $x = 0.15$ e 0.30 foram crescidas com sucesso usando a técnica de fluxo metálico. Os dados de raios X foram analisados pelo método Rietveld que confirmou a formação da fase única para todas as amostras com uma estrutura cristalina trigonal (grupo espacial $R\bar{3}2$). Foi observado uma contração da célula unitária em função da dopagem com ítrio. Os efeitos da diluição foram responsáveis pela redução das temperaturas de Néel observadas nos dados da dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética e nos dados da contribuição magnética do calor específico sobre a temperatura para todas as amostras estudadas. As temperaturas de Néel decrescem continuamente extrapolando a zero em $x_c \approx 0.80, 0.81, 0.66$ e 0.94 para $TR = Gd, Tb, Dy$ e Ho , respectivamente. Os efeitos da diluição na interação de troca entre íons terra rara foram bem explorados nas amostras de Gd por meio das medidas de ressonância de *spin* eletrônico (RSE). A dependência com T de medidas de RSE dos íons de Gd^{3+} em $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ apresentaram uma linha única com uma quase independência com temperatura dos valores g e um mecanismo de relaxação Korrington com forte regime *bottleneck*. Por meio da taxa Korrington, $\Delta H/\Delta T \sim 13.5(4)$ Oe/, e do deslocamento g com valor de $0.124(4)$ para amostra mais diluída ($x = 0.90$) na série $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ extraímos os valores dos parâmetros de troca entre os momentos magnéticos localizados dos íons de Gd^{3+} e os elétrons de condução deste composto $J_{f-ce}(q = 0) = 90(10)$ meV e $\langle J_{f-ce}^2(q) \rangle^{1/2} = 18(2)$ meV, que deve ser tomada como menor limite destes parâmetros desta série.

Além disso, as amostras dos terras raras Tb, Dy, Ho e Er apresentam uma forte anisotropia que foi observada nas curvas de susceptibilidade magnética atribuídas aos efeitos de campo cristalino. Baseado neste fato, nós fomos capazes de ajustar os dados experimentais da contribuição magnética do calor específico sobre a temperatura e as características anisotrópicas da dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética e da magnetização em função do campo magnético por meio do modelo de campo médio que inclui os efeitos de campo cristalino e a competição entre as constantes de troca antiferromagnéticas e ferromagnéticas. Destes dados foram obtidos os parâmetros de campo cristalino, os valores das constantes de troca em função da concentração de ítrio e os esquemas de níveis de campo cristalino para cada terra rara.

As nossas simulações de campo médio para $TR_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($TR = Tb, Dy, Ho$ e Er) para $x = 0.15$ e 0.30 revelaram que os esquemas de campo cristalino evoluem como uma função da dopagem que esta evolução afeta as temperaturas de Néel assim como o decréscimo das constantes de troca RKKY devido a diluição.

6 Referências

- [1] LANDAU, L. A.; CORNFELD, E.; SELA, E. Charge Fractionalization in the Two-Channel Kondo Effect. **Physical Review Letters**, v. 120, n. 18, p. 186801, 2018.
- [2] ZHANG, J. et al. Kondo destruction in a quantum paramagnet with magnetic frustration. **Phys. Rev. B**, v. 97, n. 23, p. 235117, jun. 2018.
- [3] ROSA, P. F. S. *et al.* The role of dimensionality in the Kondo CeTX₂ family: the case of CeCd1 –. p. 1–6, 2015.
- [4] SINGH, Y. P. *et al.* Zero-field quantum critical point in Ce_{0.91}Yb_{0.09}CoIn₅. **Phys. Rev. B**, v. 97, n. 18, p. 184514, 2018.
- [5] PETROVIC, C. et al. Heavy-fermion superconductivity in CeCoIn₅ at 2.3 K. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, n. 17, p. L337, 2001.
- [6] PFLEIDERER, C. Superconducting phases of *f*-electron compounds. **Rev. Mod. Phys.**, v. 81, n. 4, p. 1551–1624, nov. 2009.
- [7] HARRISON, N. *et al.* 4f-Electron Localization in CexLa_{1-x}MIn₅ with M = Co, Rh, or Ir. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, n. 18, p. 186405, 2004.
- [8] PAGLIUSO, P. G. *et al.* Coexistence of magnetism and superconductivity in CeRh_{1-x}Ir_xIn₅. **Phys. Rev. B**, v. 64, n. 10, p. 100503, 2001.
- [9] KNEBEL, G. *et al.* Competition of Magnetic Order and Superconductivity in CeRhIn₅. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 76, n. Suppl.A, p. 124–127, 1 jan. 2007.
- [10] LORA-SERRANO, R. *et al.* Magnetic structure and enhanced *T_N* of the rare-earth intermetallic compound TbRhIn₅: Experiments and mean-field model. **Phys. Rev. B**, v. 74, n. 21, p. 214404, 2006.
- [11] WILLERS, T. *et al.* Crystal-field and Kondo-scale investigations of CeMIn₅ (M = Co, Ir, and Rh): A combined X-ray absorption and inelastic neutron scattering study. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 81, n. 19, p. 1–11, 2010.
- [12] LOEWENHAUPT, M. *et al.* Crystal field excitations in CeCu₂Ge₂: Revisited employing a single crystal and inelastic neutron scattering. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 7, p. 07E124, 2012.
- [13] ADRIANO, C. *et al.* Physical properties and magnetic structure of the intermetallic CeCuBi₂ compound. **Phys. Rev. B**, v. 90, n. 23, p. 235120, 2014.
- [14] ADRIANO, C. *et al.* Magnetic properties of nearly stoichiometric CeAuBi₂ heavy fermion compound. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 17, p. 17C103, 2015.
- [15] SILVA, L. S. *et al.* Crystal field effects in the intermetallic RNi₃Ga₉ (R = Tb , Dy , Ho , and Er) compounds. **Phys. Rev. B**, v. 95, n. 13, p. 134434, 2017.
- [16] AMARAL, R. P. *et al.* Antiferromagnetic exchange weakening in the TbRhIn₅ intermetallic system with Y-substitution. **Intermetallics**, v. 98, p. 161–168, 2018.
- [17] YAMASHITA, T.; OHARA, S.; SAKAMOTO, I. Magnetic properties of two-dimensional honeycomb lattice magnet RNi₃Al₉ (R = Gd to Lu). **The Physical Society**

of Japan, v. 80, p. 2010–2012, 2010.

[18] OHARA, S. *et al.* Transport and magnetic properties of new heavy-fermion antiferromagnet YbNi₃Al₉. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 273, n. 1, p. 12048, 2011.

[19] LUTSYSHYN, Y. *et al.* Tb_{0.67}PdAl₃ and Gd_{1.33}Pt₃Al₈ with layers of rare-earth-metal atoms and Al-atom triangles. v. 1, n. 2008, p. 303–316, 2009.

[20] YAMASHITA, T. *et al.* Transport, thermal, and magnetic properties of YbNi₃X₉ (X = Al, Ga): A newly synthesized Yb-based Kondo lattice system. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 81, n. 3, p. 1–8, 2012.

[21] MATSUBAYASHI, K. *et al.* Pressure-induced valence crossover and novel metamagnetic behavior near the antiferromagnetic quantum phase transition of YbNi₃Ga₉. **Physical Review Letters**, v. 114, n. 8, p. 1–5, 2015.

[22] HIROKI, N. *et al.* Magnetic Properties and Magnetic Phase Diagrams of Trigonal DyNi₃Ga₉. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 86, n. 12, p. 124704, 2017.

[23] ISAO, I. *et al.* Ferroquadrupolar Ordering due to the Quasi-degenerate Quartet in the Trigonal Chiral Structure of DyNi₃Ga₉. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 87, n. 1, p. 13602, 2018.

[24] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. 1. ed. [s.l: s.n.].

[25] ROBERT EISBERG E ROBERT RESNICK. **Física Quântica**. 9. ed. [s.l: s.n.].

[26] CULLITY, B. D.; C. D. GRAHAM. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. [s.l: s.n.].

[27] SEARCH, H. *et al.* **Paramagnetic resonance**. v. 108, [s.d.].

[28] URBANO, R. R. **Propriedades Magnéticas de Sistemas com Elétrons Fortemente Correlacionados : MgB₂ supercondutor , CaB₆ semicondutor e, EuB₆ semi-metálico ferromagnético Propriedades Magnéticas de Sistemas com Elétrons Fortemente Correlacionados : MgB₂ supercondutor**. 2004. Universidade Estadual de Campinas. 2004.

[29] HUTCHINGS, M. T. Point-Charge Calculations. In: **Energy Levels of Ions in Crystal Fields**. [s.l: s.n.]. p. 227–273.

[30] BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. DE. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. 1. ed. [s.l: s.n.].

[31] STOHR, JOACHIM, H. C. S. **Magnetism From Fundamentals to Nanoscale Dynamics**. 152. ed. Berlin: [s.n.].

[32] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2. ed. [s.l: s.n.].

[33] MISRA, S. K.; MIKOLAJCZAK, P.; KORCZAK, P. Electron spin resonance of Gd³⁺ in trifluorides of La, Ce, Pr, and Nd. **The Journal of Chemical Physics**, v. 74, n. 2, p. 922–927, 1981.

[34] DAVIDOV, D. *et al.* Electron-*spin* resonance of gd in intermetallic compounds ycu, yag, and laag - wave vector dependence of exchange interaction. **SOLID STATE**

COMMUNICATIONS, v. 12, n. 7, p. 621–625, 1973.

[35] NAKAMURA, H. *et al.* Anomalous magnetism of the frustrated compound GdInCu_4 . **Physica B: Condensed Matter**, v. 186, p. 633–635, 1993.

[36] PAGLIUSO, P. G. *et al.* Ce-site dilution studies in the antiferromagnetic heavy fermions $\text{Ce}_m\text{Rh}_n\text{In}_{3m+2n}$ ($m = 1, 2$; $n = 0, 1$). **Phys. Rev. B**, v. 66, n. 5, p. 54433, 2002.

[37] JOHNSTON, D. C. *et al.* Influence of oxygen defects on the physical properties of $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$. **Phys. Rev. B**, v. 36, n. 7, p. 4007–4010, 1987.

[38] KATO, K. *et al.* Quantum Phase Transition of the Randomly Diluted Heisenberg Antiferromagnet on a Square Lattice. **Phys. Rev. Lett.**, v. 84, n. 18, p. 4204–4207, 2000.

[39] PAGLIUSO, P. G. *et al.* ESR of Gd^{3+} in LuInCu_4 intermetallic compound. **Solid State Communications**, v. 104, n. 4, p. 223–226, 1997.

[40] DUQUE, J. G. S. *et al.* Magnetic properties of frustrated Y-doped GdInCu_4 . **Physica B: Condensed Matter**, v. 398, n. 2, p. 430–433, 2007.

[41] YOSIDA, K. Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys. **Phys. Rev.**, v. 106, n. 5, p. 893–898, jun. 1957.

[42] KORRINGA, J. Nuclear magnetic relaxation and resonance line shift in metals. **Physica**, v. 16, n. 7–8, p. 601–610, 1950.

[43] RETTORI, C. *et al.* Dynamic behavior of paramagnetic ions and conduction electrons in intermetallic compounds: $\text{Gd}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Al}_2$. **Phys. Rev. B**, v. 10, n. 5, p. 1826–1835, 1974.

[44] ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. **EPR of Transition Ions**. [s.l.] Clarendon Press Oxford, 1970.

[45] MORIYA, T. The Effect of Electron-Electron Interaction on the Nuclear Spin Relaxation in Metals. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 18, n. 4, p. 516–520, 1963.

[46] NARATH, A. Nuclear magnetic resonance and relaxation of ^{197}Au in gold metal and ^{109}Ag in gold-silver alloys. **Phys. Rev.**, v. 163, n. 2, p. 232–237, nov. 1967.

[47] DAVIDOV, D. *et al.* Electron Spin Resonance and Superconductivity in $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{Al}_2$ Intermetallic Compounds. **Phys. Rev. B**, v. 7, n. 3, p. 1029–1038, 1973.

[48] BARBERIS, G. E. *et al.* Electron spin resonance of Nd^{3+} and Gd^{3+} in d -band intermetallic compounds. **Phys. Rev. B**, v. 19, n. 11, p. 5495–5506, jun. 1979.

[49] PAGLIUSO, P. *et al.* Evolution of the magnetic properties and magnetic structures along the $\text{R}_m\text{MIn}_{3m+2}$ ($\text{R} = \text{Ce, Nd, Gd, Tb}$; $\text{M} = \text{Rh, Ir}$; And $m = 1, 2$) series of intermetallic compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 99, 2006.

[50] ROSA, P. F. S. *et al.* Ferromagnetic Kondo behavior in UAuBi_2 single crystals. **Phys. Rev. B**, v. 92, n. 10, p. 104425, 2015.

[51] LORA-SERRANO, R. *et al.* La-dilution effects in antiferromagnetic TbRhIn_5 single crystals. p. 1–8, 2009.

[52] JESUS, C. B. R. *et al.* Evolution of the magnetic properties along the RCuBi_2 ($\text{R} = \text{Ce, Pr, Nd, Gd, Sm}$) series of intermetallic compounds. **Journal of Applied Physics**, v.

115, p. 17E115-17E115, 2014.

[53] NINOMIYA, H. *et al.* Neutron diffraction study of antiferromagnetic ErNi_3Ga_9 in magnetic fields. **Physica B: Condensed Matter**, v. 536, p. 392–396, 2018.

[54] MENDONÇA, E. C. *et al.* Electron spin resonance of Gd^{3+} in the intermetallic $\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ni}_3\text{Ga}_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 122, n. 16, p. 163902, 2017.

Apêndice I

Trabalhos publicados durante o doutorado:

DOI: 10.1063/1.5004547

MENDONÇA, E. C.; MERCENA, S. G.; MENESES, C. T.; SILVA, L.S.; JESUS, C. B. R.; DUQUE, J. G. S.; PAGLIUSO, P. G. Electron spin resonance of Gd^{3+} in the intermetallic $Gd_{1-x}Y_xNi_3Ga_9$ ($0 \leq x \leq 0.90$) compounds. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 122, 163902 (2017).

DOI: 10.1016/j.intermet.2018.03.013

MENDONÇA, E. C.; MERCENA, S. G.; MENESES, C. T.; SILVA, L. S.; JESUS, C. B. R.; DUQUE, J. G. S.; PAGLIUSO, P. G. Observation of magnetic-field-induced transitions in the $DyNi_3Ga_9$ intermetallic compound. INTERMETALLICS , v. 97, p. 85-88, 2018.

DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.05.051

GÓMEZ-POLO, C.; RECARTE, V.; CERVERA, L.; BEATO-LÓPEZ, J. J.; LÓPEZ-GARCÍA, J.; RODRÍGUEZ-VELAMAZÁN, J. A.; UGARTE, M. D.; MENDONÇA, E. C.; DUQUE, J. G. S. Tailoring the structural and magnetic properties of Co-Zn nanosized ferrites for hyperthermia applications. JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, v. 465, p. 211-219, 2018.

DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.062

PEIXOTO, E. B.; MENDONÇA, E. C.; MERCENA, S. G.; JESUS, A. C. B.; BARBOSA, C. C. S. ; MENESES, C.T. ; DUQUE,J.G.S. ; SILVA, R.A.G. . Study of the dynamic of crystallization of an amorphous $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ ribbon through Johnson-Mehl-Avrami model. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS , v. XXX, p. 1-5, 2017.

S. G. Mercena , E. C. Mendonça, C. T. Meneses , L. S. Silva, J. G. S. Duque, C. B. R. Jesus, J. C. Souza, e P. G. Pagliuso. Complex magnetic behavior along the $GdIn(Ni_xCu_{1-x})_4$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$) series of compounds. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 125, 063903 (2019).

Doi: 10.1063/1.5052226

Perspectivas

Finalizar os ajustes dos dados macroscópicos de magnetização e calor específico de todas as amostras utilizando a simetria C_{3h} .

Finalizar a escrita do artigo: Effects of Chemical Dilution in Intermetallic Compounds $TRNi_3Ga_9$ ($TR = Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er).

Realizar o pós doutorado na área de física da matéria condensada com foco no estudo das propriedades magnéticas de sistemas intermetálicos.

